

Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Sentezi ve Sulu Çözeltideki Çeşitli
Boyar Maddelerin Giderimlerinde Kullanılması

Mehtap Şahin

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan 2019

Synthesis of Densely Cross-linked Star Polymers and Their Use in Removal of Various
Colorant in Aqueous Solution

Mehtap Şahin

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

April 2019

Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Sentezi ve Sulu Çözeltideki Çeşitli
Boyar Maddelerin Giderimlerinde Kullanılması

Mehtap Şahin

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Cansel Tuncer

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
tarafından 2016/19017 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Nisan 2019

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mehtap Şahin'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Sentezi ve Sulu Çözeltilerdeki Çeşitli Boyar Maddelerin Giderimlerinde Kullanılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Cansel Tuncer

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Cansel Tuncer

Üye : Prof. Dr. Vural Bütün

Üye : Doç. Dr. Murat Erdem

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım klavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Cansel Tuncer danışmanlığında hazırlamış olduğum “Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Sentezi ve Sulu Çözeltilerdeki Çeşitli Boyar Maddelerin Giderimlerinde Kullanılması” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

30.04.2019

Mehtap Şahin

ÖZET

Boyarmadde adsorban yüzeyi olarak kullanılabilineceği düşünülen yoğun çapraz bağlı yıldız polimerler, 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA), 2-(dietilamino)etil metakrilat (DEA), 2-(diizopropilamino)etil metakrilat (DPA), glisidil metakrilat (GMA) ve çapraz bağlama ajanı etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) monomerleri kullanılarak grup transfer polimerizasyonu (GTP) ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Sentezlenen yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin karakterizasyonu proton NMR spektroskopisi (^1H NMR) ve bünyesinde kırılma indisi (RI+LS) dedektörü bulunduran jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak yapılmıştır. Polimerlerin komonomer oranları ve çapraz bağlanma yüzdeleri bahsedilen bu karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir.

Polimerlerin adsorpsiyon özelliği gösterip göstermediğini ortaya koymak amacıyla Amaranth (AR), Direct Red 81 (DR81), Metil Oranj (MO) ve Sunset Yellow FCF (SY) boyarmaddeleri ile çalışılmıştır. Adsorpsiyona çözelti pH değerinin etkisi, boyarmadde derişimi değişiminin etkisi ve kullanılan adsorban miktarının etkisi incelenip her bir polimer için en etkin adsorpsiyon gösterdiği deney koşulları belirlenmiştir. Çalışmanın devamında ise farklı sıcaklık şartlarında çalışılarak polimer ve boyarmadde arasındaki adsorpsiyon kinetiği incelenmiş olup, adsorpsiyonun kaçınıcı derece kinetik izlediği ve hangi izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Bu parametreler doğrultusunda sentezlediğimiz yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin boyarmadde adsorpsiyonundaki reaksiyon hız sabitleri ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri (ΔH , ΔG ve ΔS) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise polimerin geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Çözelti ortamından polimere adsorbe olan boyarmadde moleküllerini çeşitli yöntemlerle polimerden uzaklaştırarak geri kazanım çalışması gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemler ile geri kazanılan polimerin karakterizasyonu yine ^1H NMR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağlı polimerler, boyarmadde adsorpsiyonu, desorpsiyon, boyarmadde-polimer etkileşimi.

SUMMARY

In the thesis, the intense crosslinked polymers, which are thought to be used as the colorant adsorbent surface, were successfully synthesized *via* group transfer polymerization (GTP) by using 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMA), 2-(diethylamino) ethyl methacrylate (DEA), 2-(diisopropylamino) ethyl methacrylate (DPA), glycidyl methacrylate (GMA) and cross-linking agent ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) monomers.

Characterizations of synthesized intense cross-linked polymers were carried out by using proton NMR spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC) having refractive index (RI+LS) detector. Comonomer ratios and cross-linking percentages of polymers were determined by these characterization methods.

Amaranth (AR), Direct Red 81 (DR81), Methyl Orange (MO) and Sunset Yellow FCF (SY) were used to determine the adsorption properties pH related polymers. Effect of pH value of solution, dye concentrations and adsorbent amount on the adsorption were investigated and then the optimum experimental conditions for more effective adsorption were determined. In the further study, the adsorption kinetics between the polymer and the dye were investigated by under different temperatures. The degree of adsorption has been is determined by fitting the isotherm model. According to these parameters, the reaction rate constants in the dye adsorption on intense crosslinked polymers and the thermodynamic parameters (ΔH , ΔG ve ΔS) of the adsorption have been calculated. Adsorption studies were performed by using UV-vis spectrophotometer.

In the last stage, out polymer recovery studies were carried. The recovery of adsorbed dye molecules from the polymer has been carried out by removing them from the polymer by various methods. The characterization of the recovered polymer was carried out busing ^1H NMR spectroscopy.

Keywords: Cross-linked polymers, colorant adsorption, desorption, colorant-polymer interaction.

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle her an paylaştan, bilimsel çalışmalarımı yapabilme imkânı sağlayan, eğiten, yol gösteren, disiplinli, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sayın Vural BÜTÜN'e saygı ve minnetlerimi sunarım.

Bütün eğitimim boyunca bana her konuda yardımcı olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, yol gösteren, tüm samimiyetine inandığım, bu tez ve projenin oluşmasında bana büyük katkı sağlayan çok değerli YL danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Sayın Cansel TUNCER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

2013'ten bu yana Polimer Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma yardımları ve destekleri için teşekkürü borç bilirim.

Sevgili ailem; beni eğitim için her an teşvik ettiklerinden, hiçbir desteği esirgemediklerinden ve benimle birlikte gurbete katlandıklarından dolayı annem Selma KILINÇ ve babam Yaşar KILINÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

Ve biricik eşim... Her zor anımda yanımda olan, desteğini her zaman hissettiğim, sıkıntılı zamanlarda beni neşesiyle alıp götüreren, eğitimime, tezime ve daha da önemlisi hayatıma kattığı değerler için, sayamayacağım kadar güzel anılar paylaştığım, sevgili eşim Hüseyin ŞAHİN'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması "Yoğun Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi, Polimerlerin Boya Adsorban Yüzeyi Olarak Kullanılması, Polimer ve Boyanın Geri Kazanım Çalışmaları" başlıklı 2016/19017 no'lu Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)	9
2.1.1. GTP'nin genel özellikleri	9
2.1.2. GTP'de kullanılan kimyasallar	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1. Materyal	11
3.1.1. Çözücü	11
3.1.2. Monomerler	11
3.1.3. Başlatıcı	11
3.1.4. Katalizör	11
3.2. Yöntem	12
3.2.1. Karakterizasyonu yöntemleri	12
3.2.1.1. <u>Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)</u>	12
3.2.1.2. <u>Proton NMR spektroskopisi</u>	12
3.2.1.3. <u>UV-vis spektrofotometresi</u>	12
3.2.1.4. <u>pH ölçümleri</u>	13
3.3. Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Sentezi	13
3.4. Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi	17
3.5. UV-vis Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar	25
3.5.1. Boyarmaddeler için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması ve denklemleri ..	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. PDEA- <i>b</i> -PGMA Kopolimerinin (MS03) Adsorpsiyon Çalışmaları	29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS03 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	29
4.1.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS03 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	33
4.1.3. MS03 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	36
4.1.4. MS03 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları	39
4.1.4.1. <u>AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	39
4.1.4.2. <u>DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	42
4.1.4.3. <u>MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	44
4.1.4.4. <u>SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	46
4.2. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA) Kopolimerinin (MS06) Adsorpsiyon Çalışmaları 49	
4.2.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS06 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	49
4.2.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS06 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	53
4.2.3. MS06 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	56
4.2.4. MS06 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları	59
4.2.4.1. <u>AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	59
4.2.4.2. <u>DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	61
4.2.4.3. <u>MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	63
4.2.4.4. <u>SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	65
4.3. PDMA- <i>b</i> -PEGDMA- <i>b</i> -PGMA Kopolimerinin (MS10) Adsorpsiyon Çalışmaları . 67	
4.3.1. Boyarmadde Çözelti pH değeri değişiminin MS10 kodlu polimerinin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	67
4.3.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS10 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	71
4.3.3. MS10 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	74
4.3.4. MS10 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları	77
4.3.4.1. <u>AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	77

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3.4.2. <u>DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	79
4.3.4.3. <u>MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	82
4.3.4.4. <u>SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	84
4.4. P(DMA- <i>st</i> -EGDMA) Kopolimerinin (MS11) Adsorpsiyon Çalışmaları	86
4.4.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS11 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi	86
4.4.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS11 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi.....	89
4.4.3. MS11 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	92
4.4.4. MS11 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları	95
4.4.4.1. <u>AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	95
4.4.4.2. <u>DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	98
4.4.4.3. <u>MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	100
4.4.4.4. <u>SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	102
4.5. PDMA- <i>b</i> -PEGDMA Kopolimerinin (MS12) Adsorpsiyon Çalışmaları	104
4.5.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS12 kodlu polimerinin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi.....	104
4.5.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS12 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi.....	108
4.5.3. MS12 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	111
4.5.4. MS12 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları	114
4.5.4.1. <u>AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	114
4.5.4.2. <u>DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	116
4.5.4.3. <u>MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	118
4.5.4.4. <u>SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar</u>	120
4.5.5. Polimerlerin geri kazanım çalışmaları.....	123
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	130
KAYNAKLAR DİZİNİ	136

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

EK AÇIKLAMALAR	141
Ek Açıklama-A: MS03 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler	141
Ek Açıklama-B: MS06 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler	146
Ek Açıklama-C: MS10 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler	151
Ek Açıklama-D: MS11 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler	156
Ek Açıklama-E: MS12 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. AR boyarmaddesinin molekül formülü.	6
2.2. DR81 boyarmaddesinin molekül formülü.	6
2.3. MO boyarmaddesinin molekül formülü.	7
2.4. SY boyarmaddesinin molekül formülü.	7
2.5. MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması.	9
3.1. Çapraz bağlı polimer sentezinin şematik gösterimi.	14
3.2. ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃ içinde): a) PDEA homopolimer, b) PDEA- <i>b</i> -PGMA blok kopolimer (MS03).	19
3.3. ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃ içinde): a) PDMA homopolimer b) PDMA- <i>b</i> -(PEGDMA- <i>st</i> -PGMA) blok kopolimer (MS06).	20
3.4. ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃ içinde): a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>b</i> -PEGDMA diblok kopolimer, c) PDMA- <i>b</i> -PEGDMA- <i>b</i> -PGMA blok kopolimer (MS10).	21
3.5. ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ içinde): P(DMA- <i>st</i> -EGDMA) kopolimer (MS11).	22
3.6. ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃ içinde): a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>b</i> -PEGDMA blok kopolimer (MS12).	22
3.7. a) PDEA homopolimer, b) PDEA- <i>b</i> -PGMA blok kopolimer (MS03) GPC kromatogramları.	23
3.8. a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA) blok kopolimer (MS06) GPC kromatogramları.	23
3.9. a) PDMA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -PEGDMA blok kopolimer, c) PDMA- <i>b</i> -PEGDMA- <i>b</i> -PGMA blok kopolimer (MS10) GPC kromatogramları.	24
3.10. P(DMA- <i>st</i> -EGDMA) polimerin GPC kromatogramı (MS11).	24
3.11. a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>b</i> -PEGDMA blok kopolimer (MS12) GPC kromatogramları.	25
3.12. AR boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.	26
3.13. DR 81 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.	27
3.14. MO boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.	27
3.15. SY boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

4.1. Farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	29
4.2. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	30
4.3. Farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	30
4.4. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	30
4.5. Farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	30
4.6. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	31
4.7. Farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	31
4.8. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	31
4.9. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	33
4.10. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	33
4.11. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	34
4.12. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	34
4.13. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	34
4.14. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	35
4.16. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	35
4.17. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	36
4.18. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	36
4.19. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	37
4.20. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	37
4.21. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	37
4.22. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	37
4.23. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	38
4.24. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	38
4.25. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafik.....	40
4.26. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	40
4.27. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	41
4.28. MS03 kodlu polimerinin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	42
4.29. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.30. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği. ..	43
4.31. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	44
4.32. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	45
4.33. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği.	46
4.34. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	47
4.35. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	47
4.36. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği.	48
4.37. Farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	50
4.38. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	50
4.39. Farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	50
4.40. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	50
4.41. Farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	51
4.42. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	51
4.43. Farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	51
4.44. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	51
4.45. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.46. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	53
4.47. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	54
4.48. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	54
4.49. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	54
4.50. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	54
4.51. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	55
4.52. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	55
4.53. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	56
4.54. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	56
4.55. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	57
4.56. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	57
4.57. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	57
4.58. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	57
4.59. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.60. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	58
4.61. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	59
4.62. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	60
4.63. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	60
4.64. MS06 kodlu polimerinin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	61
4.65. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	62
4.66. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği. ..	62
4.67. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	63
4.68. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	64
4.69. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	64
4.70. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	65
4.71. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	66
4.72. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	66
4.73. Farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	68
4.74. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	68
4.75. Farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	69

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

- 4.76. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa)..... 69
- 4.77. Farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 69
- 4.78. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa). 69
- 4.79. Farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 70
- 4.80. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa). 70
- 4.81. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 71
- 4.82. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa). 71
- 4.83. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 72
- 4.84. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa). 72
- 4.85. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 72
- 4.86. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa). 72
- 4.87. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 73
- 4.88. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa). 73
- 4.89. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa). 74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.90. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	74
4.91. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	75
4.92. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	75
4.93. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	75
4.94. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	75
4.95. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	76
4.96. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	76
4.97. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	78
4.98. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	78
4.99. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	79
4.100. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	80
4.101. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	81
4.102. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	81
4.103. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	82
4.104. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	83
4.105. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği. ...	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.106. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.	84
4.107. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.	85
4.108. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T - \ln K_c$ grafiği.....	85
4.109. Farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	87
4.110. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	87
4.111. Farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	87
4.112. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	87
4.113. Farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	88
4.114. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	88
4.115. Farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	88
4.116. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	88
4.117. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	90
4.118. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	90
4.119. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	90
4.120. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.121. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	91
4.122. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	91
4.123. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmaddesi boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	91
4.124. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	92
4.125. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	93
4.126. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	93
4.127. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	93
4.128. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	94
4.129. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	94
4.130. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin..... (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	94
4.131. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	94
4.132. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	95
4.133. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	96
4.134. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	97
4.135. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K _c grafiği.	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.136. MS11 kodlu polimerinin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	98
4.137. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	99
4.138. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği.	99
4.139. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	100
4.140. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	101
4.141. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği. .	101
4.142. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	102
4.143. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	103
4.144. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği....	103
4.145. Farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	105
4.146. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	105
4.147. Farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	106
4.148. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	106
4.149. Farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	106
4.150. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	106
4.151. Farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.152. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	107
4.153. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	108
4.154. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	108
4.155. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	109
4.156. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	109
4.157. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	109
4.158. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	109
4.159. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	110
4.160. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	110
4.161. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	111
4.162. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	111
4.163. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	112
4.164. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).	112
4.165. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).	112

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.166. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	112
4.167. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).....	113
4.168. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).....	113
4.169. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	114
4.170. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	115
4.171. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği. .	115
4.172. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	116
4.173. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	117
4.174. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği.	117
4.175. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	118
4.176. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	119
4.177. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği. .	119
4.178. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.....	120
4.179. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.....	121
4.180. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T-\ln K_c$ grafiği....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

- 4.181. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS03 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası..... 125
- 4.182. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS06 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası..... 126
- 4.183. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS10 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası..... 127
- 4.184. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS11 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası..... 128
- 4.185. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS12 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası..... 129

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sentez sırasında kullanılan monomer miktarları.	15
3.2. Sentezlenen polimerler ve 24 saat sonunda sulu çözeltiden DR81, MO ve SY boyarmaddelerini giderme yüzdeleri.....	16
3.3. Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin ¹ H NMR spektroskopisi ile belirlenen kopolimer oranları ve mol kesri yüzdeleri.....	25
3.4. AR, DR81, MO ve SY boyarmaddeleri için absorbans-derişim verileri.	26
3.5. AR, DR81, MO ve SY boyarmaddelerinin kalibrasyon denklemleri.....	27
4.1. MS03 polimerinin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.	29
4.2. MS03 polimeri ve 10 mg/L AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	32
4.3. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri (% w).	35
4.4. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	38
4.5. MS03 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	40
4.6. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	40
4.7. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	41
4.8. MS03 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	42
4.9. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	43
4.10. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	43
4.11. MS03 kodlu polimerinin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	45

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Cizelge

Sayfa

4.12. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	45
4.13. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	46
4.14. MS03 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	47
4.15. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	48
4.16. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	48
4.17. MS06 polimerinin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.....	49
4.18. MS06 polimeri ve 10 mg/L AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	52
4.19. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri (% w).	55
4.20. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	58
4.21. MS06 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	59
4.22. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	60
4.23. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	60
4.24. MS06 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	62
4.25. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	62

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Cizelge

Sayfa

4.26. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	63
4.27. MS06 kodlu polimerinin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	64
4.28. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	64
4.29. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	65
4.30. MS06 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	66
4.31. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	66
4.32. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	67
4.33. MS10 kodlu polimerin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.....	68
4.34. MS10 kodlu polimer ve 10 mg/L derişimde hazırlanan AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.....	70
4.35. MS10 kodlu polimeri içeren farklı derişimlerde hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.....	73
4.36. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	76
4.37. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	78
4.38. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	79
4.39. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Cizelge

Sayfa

4.40. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	80
4.41. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	81
4.42. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	81
4.43. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	82
4.44. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	83
4.45. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	83
4.46. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	84
4.47. MS10 polimerinin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.	85
4.48. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	85
4.49. MS11 polimerinin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.....	86
4.50. MS11 polimeri ve 10 mg/L AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	89
4.51. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri (% w).	92
4.52. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	95
4.53. MS11 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	96

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Cizelge

Sayfa

4.54. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	97
4.55. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	97
4.56. MS11 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	99
4.57. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	99
4.58. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	100
4.59. MS11 kodlu polimerinin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	101
4.60. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	101
4.61. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	102
4.62. MS11 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	103
4.63. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	103
4.64. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	104
4.65. MS12 kodlu polimerin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.....	105
4.66. MS12 kodlu polimer ve 10 mg/L derişimde hazırlanan AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.....	107
4.67. MS12 kodlu polimeri içeren farklı derişimlerde hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Cizelge

Sayfa

4.68. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.	113
4.69. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	114
4.70. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	115
4.71. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	115
4.72. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	117
4.73. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	117
4.74. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	118
4.75. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	119
4.76. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.	119
4.77. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	120
4.78. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.	121
4.79. MS12 polimerinin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.	121
4.80. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
C	Derişim (mg/L)
C _e	Dengedeki boyarmadde derişimi (mg/L)
C _a	Adsorban tarafından tutulan madde derişimi (mg/L)
C _i	Başlangıçtaki boyarmadde derişimi (mg/L)
J	Joule
K _c	Denge sabiti
K _F	Freundlich izoterm sabiti
K _L	Langmuir izoterm sabiti
k ₁	Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız sabiti
k ₂	Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız sabiti
m	Adsorban miktarı
M _n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M _w /M _n	Polidispersite indeks değeri
n	Adsorpsiyon şiddeti
nm	Nanometre
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol.K)
R ²	Korelasyon katsayısı
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
q	Adsorpsiyon kapasitesi
q _e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
q _{maks}	Adsorplayıcının tek tabaka doygunluk kapasitesi
q _t	Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı
ΔG	Gibbs serbest enerji değışimi
ΔH	Entalpi değışimi
ΔS	Entropi değışimi
λ _{maks}	Maksimum dalga boyu
°C	Derece santigrat
δ	Kimyasal kayma (ppm)
% w	Giderim yüzdesi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
¹ H NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
AR	Amaranth
BM	Bazik Macenta
CDCl ₃	Dötorokloroform
CV	Kristal violet
DEA	2-(diethylamino)etil metakrilat
DR81	Direct Red 81
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat
DMA	2-(dimethylamino)etil metakrilat
DPA	2-(diisopropilamina)etil metakrilat
DP	Polimerizasyon derecesi
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
GMA	Glisidil metakrilat
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
HEMA	2-(hidroksietil) metakrilat
MMA	Metil metakrilat
MO	Metil Oranj
MTS	1-metoksi-1-trimetilsiloksi-2-metil-1-propen
<i>n</i> -BMA	<i>n</i> -Bütül metakrilat
PAA	Poli(akrilik asit-akrilamid)
P(AAB)	Poli(akrilik asit-akrilamid-bütül metakrilat)
RI	Kırılma indisi
SY	Sunset Yellow FCF
TAEA	Tris(2-aminoetil) amin
TBABB	Tetra- <i>n</i> -bütül amonyum bibenzoat
THF	Tetrahidrofur
THPMA	2-tetrahidropiranil metakrilat
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sürekli gelişen ve büyüyen dünyada çevre kirliliği kaçınılmaz problemlerden biridir. Çevre kirliliğinin artmasında endüstriyel faaliyetlerin ve dolayısıyla bunların atıklarının büyük bir etkisi vardır. Endüstri atık sularında bulunan kimyasallar, ağır metaller ve boyar madde gibi etmenler hem insan sağlığı hem de sucul yaşam için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Atık suların arıtımı hem su kaynaklarının azalması hem de canlı yaşamını olumsuz etkilemesinden dolayı son derece önemli hale gelmiştir.

Boyar maddeler veya boyalar, endüstride ilaç, kâğıt, boya, plastik ve tekstil gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu proseslerde bol miktarda su kullanıldığı için uygulama sonrasında fazla miktarda boyarmadde içeren atık su oluşmaktadır (Robinson vd., 2001; Banat vd., 1996). Bu amaçla adsorpsiyon, koagülasyon, ileri oksidasyon ve membran ayırma gibi çeşitli yöntemler ile atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için çalışılmıştır (Gupta ve Suhas, 2009). Adsorpsiyon, gelişmiş atık su arıtımının en etkili proseslerinden biridir (Kant, 2012). Adsorpsiyon terimi iki faz arasındaki ara yüzeyde (katı-sıvı veya gaz-katı ara yüzü) madde birikimini ifade eder. Adsorpsiyon yapan madde adsorban, yüzeyde biriken madde ise adsorbat olarak adlandırılır (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılabilir. Kimyasal adsorpsiyon, yüzeye adsorplanan moleküller veya iyonlar arasında güçlü kimyasal bağların oluşumu ile gözlenir ve genellikle elektron alışverişi olduğundan geri döndürülemezler. Fiziksel adsorpsiyonda ise adsorbat ve adsorban arasında molekül içi zayıf van der Waals bağları vardır ve adsorpsiyon geri döndürülebilir (Allen ve Koumanova, 2005). Adsorpsiyon işlemi özellikle uygulama öncesi ilave ön arıtma gerektirmediğinden ve ucuz olmasından dolayı atık suların arıtımı için alternatif ve çekici bir yöntemdir (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon teknikleri yaygın olarak çevresel iyileştirme amaçlı olarak atık sulardan kimyasal kirleticileri gidermek için kullanılır (Dabrowski, 2001; Allen ve Koumanova, 2005). Adsorpsiyonun basit tasarımı, esnekliği, maliyeti, toksik kirleticilere karşı etkilenmemesi ve uygulama kolaylığı gibi nedenlerden dolayı diğer tekniklere göre üstün olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda adsorpsiyonun zararlı maddeler üretmemesi bu yöntemin tercih edilmesinde etkili rol oynamıştır (Crini, 2006) Adsorpsiyon verimini etkileyen etmenler arasında adsorbat-

adsorban etkileşimi ve oranı, adsorban yüzey alanı ve partikül boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi sayılabilir (Allen ve Koumanova, 2005; Crini, 2006).

Bilindiği üzere hem ticari, direkt bulunabilen ürünler ile hem de kişilerin kendi sentezlediği yeni adsorbanlar ile atık sulardan boyarmadde giderimi çalışmaları literatürde bolca bulunmaktadır. **Bu tez kapsamında, tersiyer amin grubu içeren monomerler ve çift fonksiyonlu çapraz bağlayıcı ajan kullanarak yoğun çapraz bağlı yıldız polimerler sentezlenmiştir. Amacımız; sentezlediğimiz yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin gerek oldukça fazla fonksiyonel grup içermeleri gerekse molekül içi boşluklarının olması nedeniyle boyarmadde gideriminde yeni bir adsorban yüzey olarak kullanılabilirliğini göstermektir. Bu bağlamda polimer ile boyarmaddenin fonksiyonel grubuna bağlı olarak hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi çalışılmıştır. Çalışmamızda polimerik adsorbanın deney koşullarını değiştirerek kapsamlı bir araştırma yapılmış ve boyarmadde kirliliğini ne kadar giderdiği hesaplanmıştır. Ön çalışmalar yapıldıktan sonra sentezlenen polimerlerden en iyi sonucu veren beş tanesi seçilmiş ve deneysel çalışmalar bu polimerlerin üzerine yoğunlaştırılmıştır. Tez çalışmasının son aşamasında ise boyarmadde moleküllerini adsorplayan polimerin geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, bu geri kazanılan polimerlerin tekrar kullanılabilir olup olmadığına bakılabilecektir. Eğer tekrar kullanımları mümkün ise polimer sentezleri sırasındaki zahmet ortadan kalkacak, zaman ve üretim maliyetinden tasarruf sağlanacak, ekonomik açıdan bir avantaj ortaya çıkacaktır.**

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde atık sulardan boyarmadde giderimi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Gao vd. (2013) adsorban malzeme olarak poli(1-glisidil-3-metil-imidazolyum klorür) (iyonik sıvı bazlı polieter) (PGMIG) ile ferroferrik oksitten oluşan manyetik polimer çoklu duvar karbon nanotüp (MPMWCNT) nanokompoziti sentezlemişler ve adsorpsiyon kapasitesini Orange II, Sunset Yellow FCF ve Amaranth anyonik boyarmaddeleri kullanılarak incelemişlerdir. Denge adsorpsiyonunda MPMWCNT nanokompozitin atık su içindeki Amaranth boyarmaddesi için adsorpsiyon kapasitesi sadece 48 mg/g olmasına rağmen, Orange II ve Sunset Yellow FCF boyarmaddeleri için 68-70 mg/g gibi daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu kaydetmişlerdir. Ayrıca çözelti pH değerinin değişim etkisi araştırılmış, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi de çalışmışlardır. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun verimli olduğu, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modele ve izotermin de Langmuir izotermine ($R^2 > 0,99$) uyduğunu belirlemişlerdir. Çok katlı karbon nanotüpler içine iyonik sıvı bazlı polieter ve ferroferrik oksit kısımlarının aşılınması ile adsorpsiyon veriminde artış olduğu görmüşlerdir.

Junnarkar vd. (2006) ise Ahmedabad/Hindistan'da boyarmadde malzemesi üreten fabrikaların yakınından toplanan çeşitli atıklardan tekstil boyarmaddelerinin renk giderici mikroorganizmalar ile izole edilmesi için çalışmışlardır. Yeni bir bakteri birliği üretilerek DR81 boyarmaddesinin giderimde kullanılmıştır. Bakteriyel birlik 35 saat içinde %90 boyarmadde giderimi sağlamıştır. Nişasta (0,6 g/L) ve kazein (0,9 g/L) ortama eklendiği zaman renk gideriminin maksimum hızda olduğu gözlemlenmiştir. DR81 giderimi, ince tabaka kromatografisi ile incelenmiştir. Optimum boyarmadde gideriminin pH 7,0 değerinde ve 37 °C sıcaklığında görülmüştür. DR81'in 200 mg/L konsantrasyonunda maksimum boyarmadde giderimi sağlanmıştır.

Metil Oranj (MO) boyarmaddesi ile yapılmış bir çalışmada ise kitosan/alümina ara yüzünde boyarmaddenin adsorpsiyonunu incelenmiş ve MO konsantrasyonunun 20 mg/L ila 400 mg/L bulunduğu aralıkta yapılan deneylerde giderim yüzdesinin %99,53'den % 83,55'e düştüğünü görülmüştür (Zhang vd., 2012).

Karboksimetil selülozun (CMC); biyouyumluluk, biyobozunurluk ve anyonik özelliklere sahip olması nedeniyle sulu çözeltilerden boyarmaddeleri gidermek için biyo-adsorban olarak kullanımı son yıllarda giderek artmıştır (Wang vd., 2013; Cai vd., 2013). MO boyarmaddesi ile yapılan bir diğer çalışmada ise Salama vd. (2015) sulu çözeltilerden boyarmadde giderim çalışması yapmak için CMC içeren yeni bir adsorbanın geliştirilmesi amaçlanmıştır. Malzeme seçimi yapılırken, tersiyer amin grupları taşıyan metakrilatlar, özellikle 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA) monomeri, membranlar (Du ve Zhao, 2004), ilaç salım sistemleri (Bardajee vd., 2013) ve boyarmadde giderimi (Abdel-Halim, 2013) gibi birçok farklı uygulama çalışmalarında kullanılabildiği için önemlidir. Salama vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, CMC ana iskeleti üzerine aşı (graft) kopolimerizasyonu ile DMA monomeri çapraz bağlanarak yeni bir adsorban sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat ve başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılmıştır. Sentezlenen CMC-g-PDMA hidrojel sulu çözeltilerden MO gidermek için kullanılmıştır. CMC-g-PDMA hidrojel üzerine MO adsorpsiyonuna temas süresi, çözelti pH'ı ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisini sistematik olarak incelenmiş ve çözeltinin pH değeri 2,0'dan 6,0'a doğru arttırıldıkça hidrojelin adsorpsiyon kapasitesinin 193 mg/g'dan 135 mg/g'a hızla düştüğü, yani asidik pH değerlerinden daha iyi adsorpsiyon sergilediği görülmüştür. Ayrıca, MO adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği ve izotermin sırasıyla yalancı ikinci dereceden kinetik model ($R^2 > 0,99$) ve Langmuir izoterminine uyumluluk gösterdiğini belirlenmiştir. En önemlisi, CMC-g-PDMA hidrojelinin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle (1825 mg/g), atık sulardaki sentetik boyarmaddelerin giderimi için umut verici adsorban olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Literatür, boyarmadde gideriminde adsorpsiyon ile çalışmalara birçok örnek barındırmaktadır. Boyarmadde giderim çalışmalarında, tarımsal katı atıklar (Salleh vd., 2011), çam kozalağı (Dawood ve Sen, 2012), biyosorbentler (Srinivasan ve Viraraghavan, 2010), boyarmadde giderimi için konveksiyonel olmayan düşük maliyetli adsorbanlar (İbrahim vd., 2010), modifiye edilmiş arpa samanı (Aboua vd., 2015), Macore meyve kabuğundan elde edilmiş aktif karbon (Ghaedi vd., 2014), çinko oksit nanoparçacık yüklü aktif karbon (ZnO-NP-AC) (Forgacs vd., 2004) gibi çok farklı yapıda malzemeler kullanılmıştır.

Akrilat polimerleri geniş bir pH değeri aralığında kararlıdır ve ucuzdur. Bu nedenlerden dolayı yapılarında akrilat grupları bulunan polimerler literatürde boyarmadde adsorpsiyonu çalışmalarında sıklıkla kullanılır. Çapraz bağlı akrilat bazlı polimer reçineleri üzerine aşılınmış lifli polimerler, reçine çözünürlüğü ve graft polimer yan zincirlerinin fonksiyonel grup taşıyıcıları olarak esnekliği sayesinde çok sayıda potansiyel uygulama sunmaktadır. (Arıca vd., 2010; Bayramoğlu vd., 2011).

Poli(2-hidroksietil metakrilat/etilen glikol dimetakrilat-g-glisidil metakrilat) P(HEMA/EGDMA-g-pGMA) tanecikleri, tris(2-aminoetil) amin (TAEA) ligandının eklenmesiyle modifiye edilmiştir. Sentezlenen bu yapı asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonun da kullanılmıştır. Amin grupları içeren polimerler ve asidik boyarmaddeler arasında yüksek bir afinite olduğu Bayramoğlu ve Arıca (2012) tarafından yapılan çalışmada vurgulanmıştır.

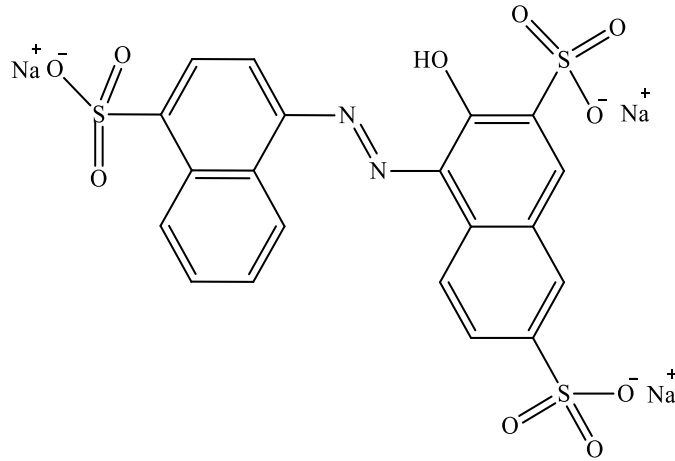
Polimerik hidrojel, sulu ortamlarda şişebilen çapraz bağlı hidrofilik polimerlerdir. Hidrojeller, bazı ekolojik, biyolojik ve endüstriyel problemlerin çözümünde ümit vaat eden uygulamalarından dolayı daha fazla ilgi görmüştür. Özellikle, iyonik fonksiyonel gruplara sahip olan hidrojel yapıları boyarmadde adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır (Paulino vd., 2006; Kannan ve Sundaram, 2001; Oliveira vd., 2003). Örneğin, ön polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan Poli(akrilik asit-akrilamid) (P(AA-koAAm)) hidrojellerini katyonik boyarmaddelerin adsorplanmasında kullanılmış ve atık su uygulamalarında kullanılabileceği Li vd. (2011a) tarafından yapılan çalışmalarla belirtilmiştir.

Manyetik özelliğe sahip hidrojeller de adsorban olarak kullanılabilecek malzemeler arasındadır. Manyetik metakrilat içeren Poli(akrilik asit-akrilamid-bütül metakrilat) (P(AA-AAm-BuMA)) nanokompozit hidrojeller hazırlanarak, sulu çözeltilerden katyonik boyarmaddelerin ayrılması amacıyla kullanılmıştır. Fe₃O₄ partiküllerini içeren manyetik P(AAB) nanokompozit hidrojeller, manyetik alanda uygulanarak sulu çözeltilerden Kristal Violet (CV) ve Bazik Macenta (BM) gibi katyonik boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Li vd., 2011b).

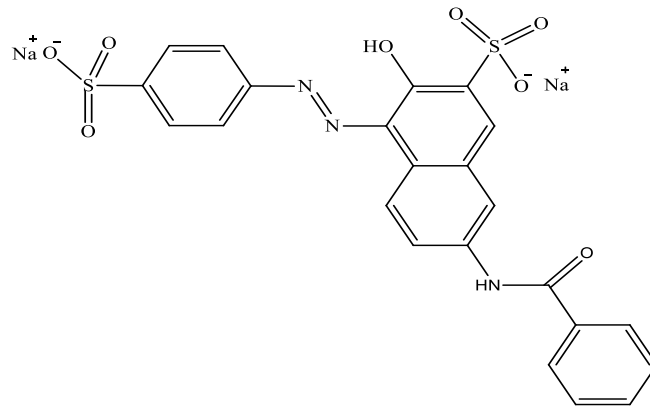
Bir başka çalışmada ise Poli (glisidilmetakrilat), çapraz bağlı akrilat esaslı bir reçine üzerine yüzeyden başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (SI-ATRP) ile

aşılmiştir. Aşılı polimerin epoksi grupları, sodyum sülfid varlığında güçlü katyon değişim grupları (yani sülfonik gruplar) halinde modifiye edilerek, Kristal Violet ve Basic Fuchsin boyarmaddelerinin güçlü katyon değişimi reçinesi üzerine adsorpsiyonu, farklı deney koşulları altında incelenmiştir. CV ve BF boyarmaddelerinin katyon değişim reçinesi üzerine denge adsorpsiyonu davranışları incelendiğinde Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu görülmüş ve sırasıyla, 98,0 ve 134,1 mg/g gibi oldukça umut verici maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları hesaplanmıştır (Bayramoğlu vd., 2009).

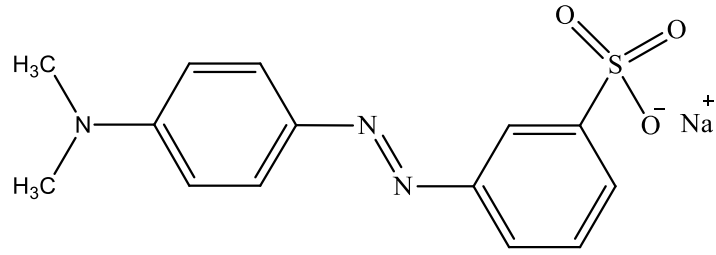
Tez kapsamında adsorpsiyon çalışmaları, Şekil 2.1.-2.4.'te molekül formülleri verilen sırasıyla Amaranth (AR), Direct Red 81 (DR81), Metil Oranj (MO) ve Sunset Yellow FCF (SY) anyonik boyarmaddeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Zodi vd., 2013; Saleh ve Gupta, 2012; Ghoneim vd., 2011; Akar vd., 2009).



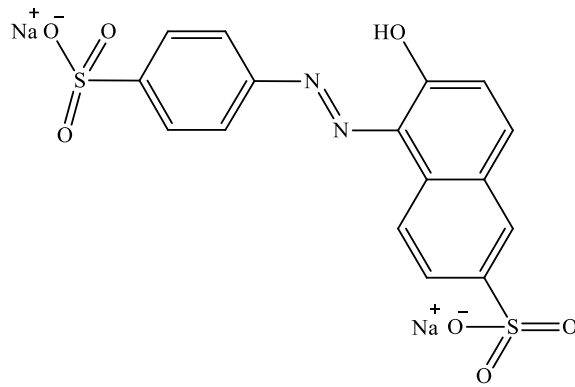
Şekil 2.1. AR boyarmaddesinin molekül formülü.



Şekil 2.2. DR81 boyarmaddesinin molekül formülü.



Şekil 2.3. MO boyarmaddesinin molekül formülü.



Şekil 2.4. SY boyarmaddesinin molekül formülü.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi, boyarmadde giderim yüzdesi, adsorpsiyonun uyduğu kinetik model, izoterm ve termodinamik parametreleri hesaplamak için Denklem 2.1-2.8'den yararlanılmıştır.

$$q = \frac{V*(C_i - C_e)}{m} \quad (\text{Denklem 2.1})$$

$$\%w = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100 \quad (\text{Denklem 2.2})$$

Burada;
 q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
 V: Çözelti hacmi (L),
 C_i: Başlangıçtaki boyarmadde derişimi (mg/L),
 C_e: Dengedeki boyarmadde derişimi (mg/L),
 m: Adsorban miktarı (g),
 %w: Giderim yüzdesi.

Yalancı-birinci derece kinetik denklem: $\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t$ (Denklem 2.3)

Yalancı-ikinci derece kinetik denklem: $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (Denklem 2.4)

Burada; k_1 : Yalancı-birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}),
 k_2 : Yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($g/mg \cdot dk$),
 q_e : Denge de adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),
 q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g).
 Freundlich denklemi: $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (Denklem 2.5)

Langmuir denklemi: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{maks.}} + \frac{1}{q_{maks.} K_L} * \frac{1}{C_e}$ (Denklem 2.6)

Burada; C_e : Boyarmadde çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),
 q_e : Denge deki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
 $q_{maks.}$: Adsorplayıcının tek tabaka doyunluk kapasitesi (mg/g),
 K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g)
 K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/g).
 $1/n$: Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddeti) ile ilgili bir sabit.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad ve \quad [K_c = C_a/C_e] \quad (\text{Denklem 2.7})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Denklem 2.8})$$

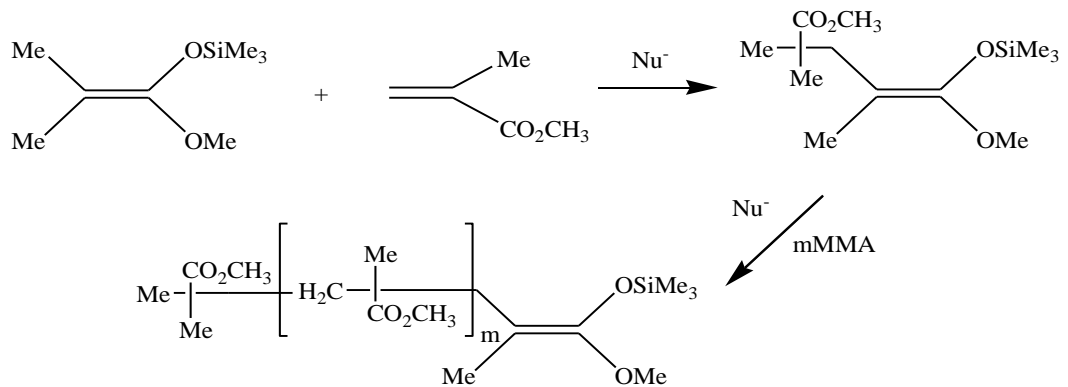
Burada; ΔG : Gibbs serbest enerji değışimi (j/mol),
 ΔH : Entalpi değışimi (j/mol),
 ΔS : Entropi değışimi ($j/molK$),
 K_c : Denge sabiti,
 C_a : Adsorban tarafından tutulan madde derişimi (mg/L),
 C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),
 T : Mutlak sıcaklık (K),
 R : Evrensel gaz sabiti ($8,314 j/molK$).

2.1. Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)

2.1.1. GTP'nin genel özellikleri

Grup transfer polimerizasyonu (GTP) normal ya da yüksek sıcaklıklarda akrilik monomerin (özellikle metakrilatların) canlı polimerizasyonuna olanak sağlayan bir polimerizasyon tekniğidir. 1980'lerin başında geliştirilmiş olan bu teknikte başlama basamağı, başlatıcı olarak kullanılan silil keten asetale, monomerin Michael katılmasıyla gerçekleşmektedir (Hertler vd., 1984). Polimer zinciri monomere eklenen başlatıcıya, tekrar Michael katılması yoluyla hızlı olarak daha çok monomerin eklenmesiyle oluşturulmaktadır (Şekil 2.5.). GTP'nin sonlanması, canlı zincirin proton kaynağıyla veya nükleofilik katalizörün yer değiştirmesiyle sonlanma göstererek gerçekleşmektedir.

GTP ile oldukça yüksek mol ağırlıklı ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler (kontrollü olarak 100,000'e kadar) elde edilebilmektedir. Ayrıca GTP'nin living (canlı) karakter göstermesinden yararlanarak, ardışık monomer katılmasıyla dar moleküler ağırlık dağılımlı blok kopolimerler sentezlenebilmektedir. Yani monomer dönüşümü birkez tamamlandıktan sonra zincir sonundaki silil keten asetal grup aktif kaldığı için, ortamdaki diğer monomerin eklenmesi blok kopolimer oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan başlatıcıya bağlı olarak da AB, ABC ve ABA blok kopolimerler elde edilebilmektedir. GTP'nin özellikle sıcaklığa karşı duyarsız olmasına karşın, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla istenmeyen yan reaksiyonlarda az da olsa artış gözlenmektedir. Bu tür polimerizasyonlar ekzotermik olduğunda reaksiyon başladığı anda sıcaklık da yükselmeye başlamaktadır.



Şekil 2.5. MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması.

2.1.2. GTP’de kullanılan kimyasallar

Çözücü: GTP; nem bulunmayan ortamlarda, proton içeren ve diğer elektrofilik kaynaklardan uzak, inert şartlar altında uygulanmaktadır. Alkol grubu bulunduran yapılar, ketonlar, ester ve nitriller proton veya elektrofil kaynağı yapılar oldukları için GTP için uygun çözücü değildir (Sitz vd., 1988).

GTP’de kullanılabilecek çözücüler; reaksiyonda kullanılacak diğer bileşenlere (monomer, başlatıcı ve katalizör) bağlı olarak değişmektedir. Tetrahidrofuran (THF) yaygın olarak kullanılan GTP çözücüsüdür. Nükleofilik katalizör olarak kullanılabilecek çözücüler arasında ise; toluen, THF, 1,2-dikloroetan, klorobenzen, *n*-heptan ve propilen verilebilir (Hertler vd., 1988; Sogah vd., 1984; Jenkins vd., 1992).

Monomer: GTP; özellikle akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonuna olanak sağlamakla birlikte; ketonlar, laktonlar, akrilonitriller ve metakrilonitriller, N,N-dimetilakrilamitler ve doymamış poliesterler için de uygulanabilen bir polimerizasyon yöntemidir (Webster vd., 1983; Sogah vd., 1987; Hertler vd., 1988). Bu amaçla kullanılan akrilat monomerleri: MMA, *n*-bütil metakrilat (*n*-BMA), 2-tetrahidropirani metakrilat (THPMA), glisidil metakrilat (GMA); dialkil (amino etil) metakrilatlar ise: 2-(*N*-dimetilamino) etil metakrilat (DMA), 2-(*N*-dietilamino)etil metakrilat (DEA), 2-(*N*-diizopropilamino) etil metakrilat (DPA) monomerleridir (Mykytiuk vd., 1992; Baines, 1995; Patrickios vd.,1994; Webster vd.,1983; Moller vd.,1991).

Başlatıcı: GTP için sıklıkla kullanılan başlatıcı, 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propendir (MTS). Literatürde Ainsworth vd. (1972) tarafından belirtildiği gibi sentezlenebilmektedir.

Katalizör: GTP’de katalizörler olarak siyanidler, asitler, oksianyonlar ve bioksiyanonlar kullanılmaktadır (Webster vd.,1983; Sogah vd., 1987; Bannerjee ve Hogan-Esch, 1993; Dicker vd., 1987, 1990). Bu amaçla yapısında tetrabütilamonyum ve potasyum gibi karşıt iyonlar bulunduran katalizörler tercih edilmektedir. Webster ve Sogah (1987) reaksiyonda maksimum verimi, tetra-*n*-bütilamonyum bibenzoat (TBABB) katalizörünün verdiğini söylemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Belirtilmediği sürece kullanılan tüm kimyasallar Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır.

3.1.1. Çözücü

THF önce katı sodyum atılarak üç gün boyunca karıştırılmış, ardından potasyumla birlikte en az üç gün azot varlığında reflux edilmiştir. Kullanılacağı zaman kuru azot atmosferi altında damıtılıp cam schlenk içerisine alınmıştır. Ardından reaksiyon kabına yine azot varlığında kanula yardımıyla aktarılmıştır.

3.1.2. Monomerler

Kullanılan bütün monomerler (DMA, DEA, EGDMA, DPA) öncelikle bazik alümina kolondan geçirilerek içerisindeki inhibitörler uzaklaştırılmıştır (GMA monomeri nötr alümina kolondan geçirilmiştir). Daha sonra nemden arındırmak ve oynak protonları yakalamak için içlerine sırasıyla granül kalsiyum hidrür ve 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat (DPPH) inhibitörü eklenmiş, karıştırıldıktan sonra -20°C 'de korumaya alınmıştır. Monomerler kullanılmadan önce vakum altında damıtılmış, ardından reaksiyon kabına kanula (iki ucu açık metal iğne) yardımıyla kuru azot eşliğinde aktarılmıştır.

3.1.3. Başlatıcı

1-metoksi-1-trimetilsiloksi-2-metil-1-propen (MTS) oda sıcaklığında vakumda damıtılmış ve ölçekli shlenk içerisinde -20°C 'de depolanmıştır.

3.1.4. Katalizör

Tetra-n-bütül amonyum bibenzoat (TBABB) literatüre uygun olarak tarafımızca sentezlenmiştir (Dicker vd., 1990).

3.2. Yöntem

Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerler GTP ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu amaçla kullanılan tüm cam malzemeler, manyetik balık ve kanula nem kapmaması için yüksek sıcaklıktaki (130 °C) etüvde tutulmuştur. Reaksiyon öncesi etüvden alınan malzemeler direkt yüksek vakum hattına takılarak nem kapmaması sağlanmıştır. Oda sıcaklığına gelen malzemeler 650 °C ısı tabancasıyla ısıtılarak nemleşmenin önüne geçilmiştir. Reaksiyon balonlarına gelen azot gazı 2 adet fosforpentaoksit (P₂O₅) kolonundan geçirildikten sonra kullanılmıştır.

3.2.1. Karakterizasyonu yöntemleri

3.2.1.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Tez kapsamında sentezlenen yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (M_w/M_n) Agilent 1200 serisi refraktif indeks (RI) ve UV dedektör bulunduran GPC ile belirlenmiştir. Cihazın kalibrasyonu farklı molekül ağırlıklarına sahip Polimetil metakrilat (PMMA) homopolimeri kullanılarak yapılmıştır. Yürütücü faz olarak akış hızı, 1 mL/dak olan, HPLC saflıkta THF kullanılmış olup, BHT (2,6-di-t-bütil-4-metil fenol, Fluka) ile stabilize edilmiştir.

3.2.1.2. Proton NMR spektroskopisi

Tez kapsamında sentezlenen yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin polimerizasyon dereceleri Bruker Avance-II 500 MHz NMR spektroskopi cihazı ile belirlenmiştir. Analiz için çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Proton NMR spektrumunun analizi GTP başlatıcısının spesifik pikinin integrali alınarak monomere ait piklerin integral alanıyla karşılaştırılıp polimerizasyon dereceleri belirlenmiştir.

3.2.1.3. UV-vis spektrofotometresi

Boyarmaddelerin kalibrasyon grafiğinin oluşturulması, adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyarmadde derişiminin belirlenmesi ve adsorpsiyon termodinamiği gibi

parametrelerin hesaplanabilmesi amacıyla deneysel verilerin eldesi için Perkin Elmer UV/vis Lambda 35 Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

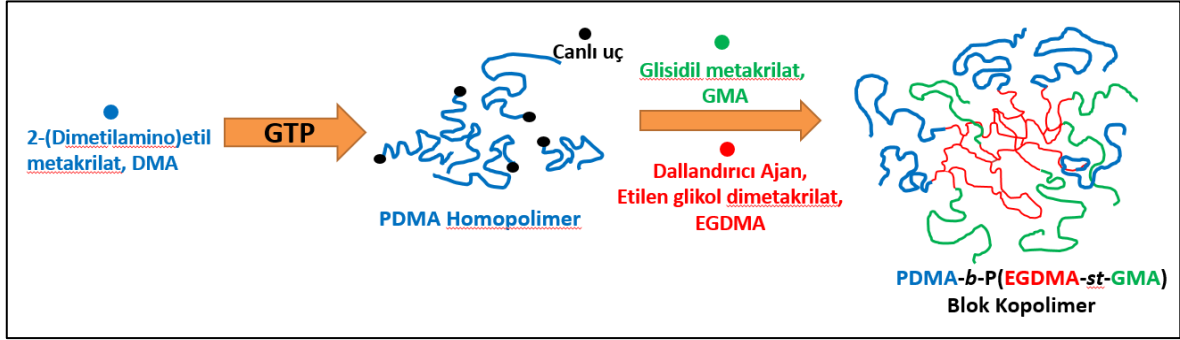
3.2.1.4. pH ölçümleri

Tüm (ko)polimer çözeltilerinin pH değerleri, Inolab WTW serisi pH720 model pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Kalibrasyon pH 4,0 ve 7,0 tampon çözeltileri (Aldrich) kullanılarak yapılmıştır.

3.3. Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Sentezi

Grup transfer polimerizasyonu ile yoğun çapraz bağlı yıldız polimer (MS06) sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Öncelikle 130 °C sıcaklıkta bulunan etüvden 3 boyunlu, dibi yuvarlak balon alınarak vakum hattına takılmıştır. Oda sıcaklığına gelen balon 3 kez 650 °C ısı tabancası ile ısıtılıp her seferinde vakum-azot uygulanarak nemden arınması sağlanmıştır. Yüksek saflıkta azot varlığında ortama yaklaşık 100 mg TBABB katalizörü eklenmiştir ve balon tekrar vakum altına alınmıştır. Daha sonra yine yüksek sıcaklıktaki fırından alınan kanula yardımı ile azot gazı varlığında ortama sırasıyla THF (125 mL) ve MTS başlatıcısı (0,35 mL) eklenmiştir. Bu çözelti, başlatıcının aktifleşmesi için yaklaşık 13 dakika boyunca karıştırılmıştır. İlk blok eldesi için ilk monomer, DMA (2,9 mL) reaksiyon balonuna kanula yardımıyla eklenmiştir. Polimerizasyon ekzotermik olduğundan önceden balonun dış kısmına yerleştirilen ısı ölçer yardımıyla ortam sıcaklığının 3,5 °C arttığı gözlenmiştir. Polimerleşmenin tamamlanması için çözelti yaklaşık 40 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. İkinci monomer ilavesinden önce GPC ve ¹H NMR spektroskopisi analizleri için reaksiyon kabından 3,0 mL numune alınarak 1 damla metanol ilavesiyle buradaki canlı polimerizasyon sonlandırılmıştır. Daha sonra çapraz bağlı polimer sentezi için reaksiyon balonuna, dallandırıcı/çapraz bağlayıcı ajan olan EGDMA (2,0 mL) ve GMA monomeri (6,0 mL) aynı anda eklenmiştir. Buradaki sıcaklık artışı 10,2 °C olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında devam ettirilmiştir ve bu sürenin sonunda polimerleşme reaksiyonu 1,0 mL metanol ilavesiyle sonlandırılmıştır. Ardından GPC ve ¹H NMR spektroskopisi analizleri için 2,0 mL numune alınmıştır. Çapraz bağlı polimer sentezine ait şema Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Çapraz bağlı polimer, çözücüsü döner buharlaştırıcı

yardımları ile uzaklaştırıldıktan sonra yüksek vakum altında, oda sıcaklığında, 24 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3.1. Çapraz bağlı polimer sentezinin şematik gösterimi.

Tez kapmasında GTP yöntemi ile farklı zincir uzunluklarına ve morfolojiye sahip yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin sentezi farklı monomerler (DEA, DPA gibi) kullanarak benzer şekilde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlerde çapraz bağlayıcı olan EGDMA monomerinin eklenme sırası değiştirilerek (diğer monomerle ile birlikte ya da sıralı eklemeler yapılmıştır) farklı morfolojide polimerler elde edilmiştir. Reaksiyon ortamına dallandırıcı ajan birinci monomer ile birlikte aynı anda eklenerek ilk bloğu çapraz bağlı, yine dallandırıcı ajan ikinci monomer ile birlikte aynı anda eklenerek son bloğu çapraz bağlı iki farklı blok içeren yapılar sentezlenirken, tek bir monomerin dallandırıcı ajan ile birlikte eklenmesiyle de yeni polimerlerin sentezi GTP yöntemiyle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimerler (kodları ile birlikte) ve sentez sırasında kullanılan monomer miktarları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Sentezlediğimiz polimerlerin boyarmadde adsorpsiyon özelliklerini incelemek için; DR81, MO ve SY boyarmaddeleri ile bir ön çalışma yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerden 0,1 g şişelere tartılıp üzerlerine 5 ml (10 mg/L derişimde hazırlanan) boyarmadde çözeltileri eklenip oda sıcaklığında 24 saat döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakılarak her 3 boyarmadde için de %50'nin üzerinde boyarmadde giderimi sağlayabilen polimerler ile çalışılmasına karar verilmiştir. Sentezlenen polimerlerin bileşimleri ve 24 saat sonundaki boyarmadde giderim yüzdelerini içeren sonuçlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir. DR81, MO ve SY boyarmaddeleri ile yapılan ön çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde; adsorpsiyon çalışmalarına yine bir anyonik boyarmadde karakterine sahip olan Amaranth

(AR) boyarmaddesi da eklenmiştir. AR boyarmaddesi diğer boyarmaddeler gibi anyonik karakter sergilemesinin yanısıra molekül yapısındaki farklılıklarla (fonksiyonel gruplar, molekül ağırlığı, anyonik grupları vs.) aynı polimerin adsorpsiyon özelliğini incelerken boyarmaddeler arasında ilişkilendirmeyi sağlayacaktır. Çünkü AR boyarmaddesinin molekül yapısı ne DR81 boyarmaddesi kadar karmaşık ne de MO boyarmaddesi kadar yalın/sade olduğundan sonuçları anlamlandırmak adına köprü görevi görecektir.

Çizelge 3.1. Sentez sırasında kullanılan monomer miktarları.

Polimer		Monomer Miktarı (mL)				
Kodu	Yapısı	DMA	DEA	DPA	EGDMA	GMA
MS01	PEGDMA- <i>b</i> -PGMA	-	-	-	2	6
MS02	PDEA- <i>b</i> -PEGDMA	-	4	-	1,5	-
MS03	PDEA- <i>b</i> -PGMA	-	4	-	-	1,1
MS04	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	-	-	4	2	6
MS05	PGMA	-	-	-	-	6
MS06	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	2,9	-	-	2	6
MS07	PDEA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	-	3,45	-	2	6
MS08	PDEA- <i>b</i> -PEGDMA- <i>b</i> -PGMA	-	3,45	-	2	6
MS09	PDPA- <i>b</i> -PEGDMA- <i>b</i> -PGMA	-	-	4	2	6
MS10	PDMA- <i>b</i> -PEGDMA- <i>b</i> -PGMA	2,9	-	-	2	6
MS11	P(DMA- <i>st</i> -EGDMA)	3,4	-	-	1,5	-
MS12	PDMA- <i>b</i> -PEGDMA	3,4	-	-	1,5	-
MS13	P(DPA- <i>st</i> -EGDMA)	-	-	4,7	1,5	-
MS14	PDPA- <i>b</i> -PEGDMA	-	-	4,7	1,5	-
MS15	P(DEA- <i>st</i> -EGDMA)	-	3,45	-	2	-
MS16	P(DEA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -PGMA	-	3,45	-	2	6
MS17	P(DMA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -PGMA	2,9	-	-	2	6
MS18	P(DMA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -PDPA	2,9	-	-	2	10,4
MS19	P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	-	-	-	1,5	6
MS20	P(DPA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -PGMA	-	-	4	2	6

Çizelge 3.2. Sentezlenen polimerler ve 24 saat sonunda sulu çözülden DR81, MO ve SY boyarmaddelerini giderme yüzdeleri.

Polimer		% w		
Kodu	Yapısı	DR81	MO	SY
MS01	P(EGDMA)- <i>b</i> -P(GMA)	4,50	28,63	8,88
MS02	P(DEA)- <i>b</i> -P(EGDMA)	46,79	26,15	22,08
MS03	P(DEA)-<i>b</i>-P(GMA)	72,37	99,57	93,19
MS04	P(DPA)- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	6,40	1,42	5,48
MS05	P(GMA)	0,57	11,12	4,72
MS06	P(DMA)-<i>b</i>-P(EGDMA-<i>st</i>-GMA)	52,26	100,0	79,02
MS07	P(DEA)- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	19,30	27,02	25,33
MS08	P(DEA)- <i>b</i> -P(EGDMA)- <i>b</i> -P(GMA)	22,68	48,17	22,49
MS09	P(DPA)- <i>b</i> -P(EGDMA)- <i>b</i> -P(GMA)	3,44	2,30	71,08
MS10	P(DMA)-<i>b</i>-P(EGDMA)-<i>b</i>-P(GMA)	100,0	98,94	93,38
MS11	P(DMA-<i>st</i>-EGDMA)	87,17	88,88	78,07
MS12	P(DMA)-<i>b</i>-P(EGDMA)	100,0	97,45	79,39
MS13	P(DPA- <i>st</i> -EGDMA)	12,83	8,385	6,61
MS14	P(DPA)- <i>b</i> -P(EGDMA)	30,38	1,30	59,17
MS15	P(DEA- <i>st</i> -EGDMA)	5,13	8,01	5,293
MS16	P(DEA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -P(GMA)	20,99	14,35	25,14
MS17	P(DMA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -P(GMA)	24,38	39,94	37,35
MS18	P(DMA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -P(DPA)	14,44	2,67	3,21
MS19	P(EGDMA- <i>st</i> -GMA)	26,36	2,92	4,15
MS20	P(DPA- <i>st</i> -EGDMA)- <i>b</i> -P(GMA)	4,00	1,18	3,02

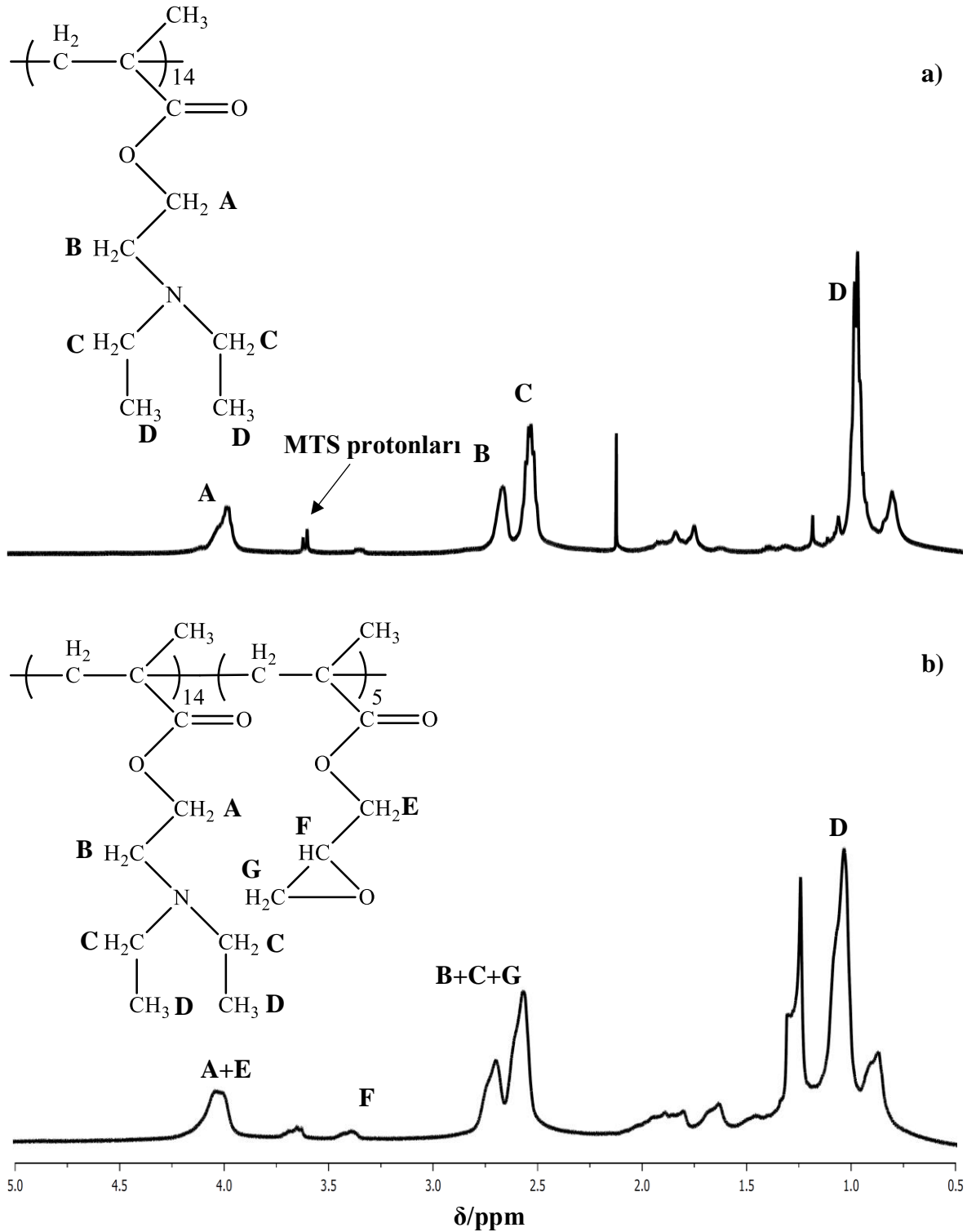
Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin boyarmadde adsorpsiyonu sonuçlarına bakıldığında MS03, MS06, MS10, MS11 ve MS12 kodlu polimerlerin DR81, MO ve SY boyarmaddelerini çözeltilerden %50'nin üzerinde bir verimle giderdiği görülmüştür. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarına bu 5 polimer ile devam edilmiştir. Raporlama sürecinde ise bahsedilen 5 adet polimerin ^1H NMR spektrumları ve GPC kromatogramları verilip, adsorpsiyon özelliklerini gösteren deneysel sonuçlar irdelenmiştir.

3.4. Yoğun Çapraz Bağlı Yıldız Polimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi

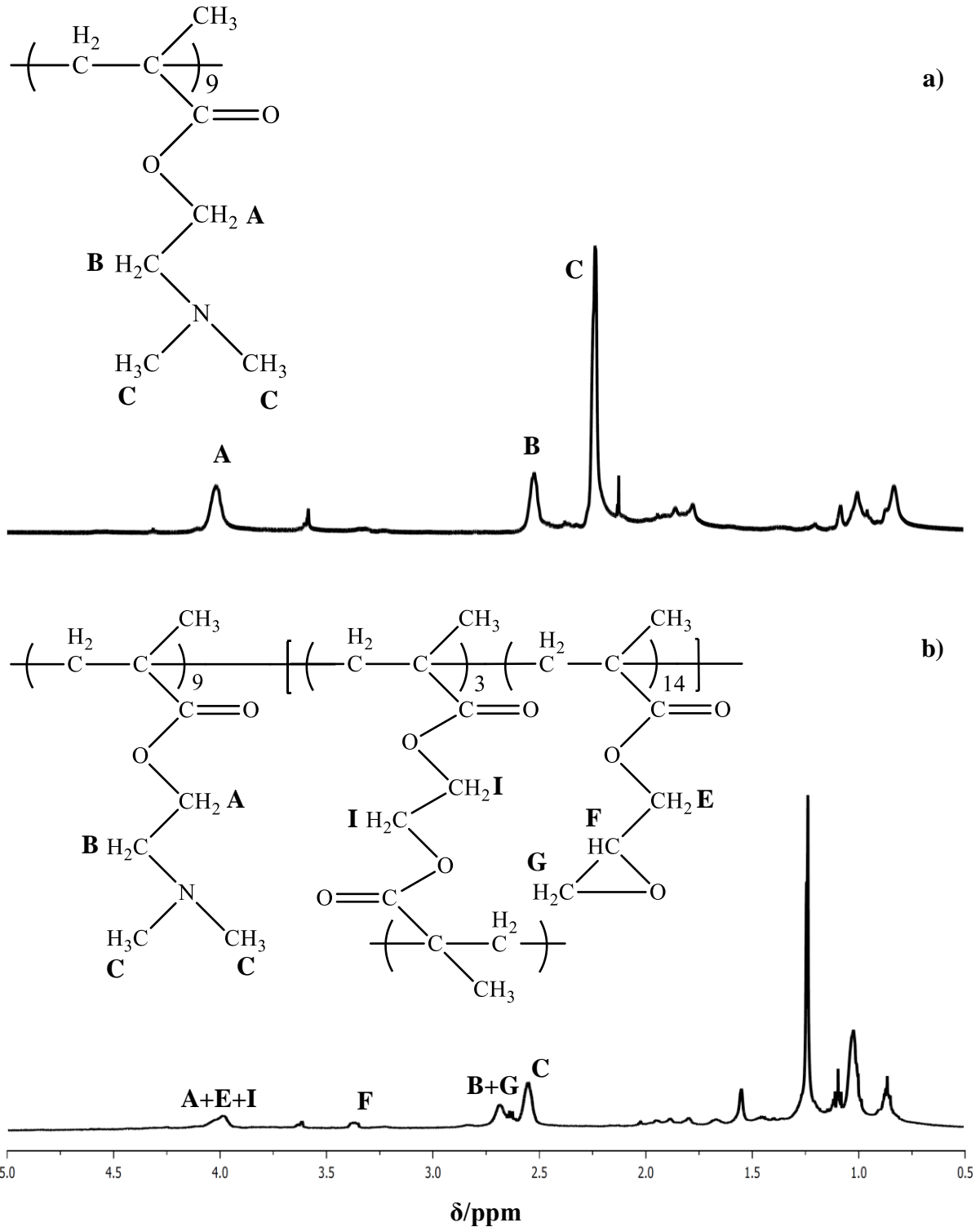
Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin bileşimlerinin belirlenmesinde ^1H NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Ancak kullanılan çift fonksiyonlu çapraz bağlama ajanı ve bazı polimerlerin sentezinde glisidil metakrilat (GMA) monomeri kullanılması, yapının oldukça dallanmış olmasını sağladığından bazı polimerlerde çözünme problemi yaşanmıştır. Çünkü yapı hem çapraz bağlama ajanı ile çapraz bağlanmış hem de GMA monomerindeki kontrol edilemeyen epoksi halkasının açılması ile de oldukça karmaşık moleküler yapıya sahip olmuştur. Dolayısıyla polimerin yoğun bir şekilde çapraz bağlanması yapının çözünmesini zorlaştırmıştır. Bu tür yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin karakterizasyonu bünyesinde çift açılı lazer ışık saçılımlı dedektör bulunduran GPC ile yapılabilmektedir. Ancak burada da önemli olan cihaza verilen numunenin derişiminin kesin olarak doğru/bilinir olmasıdır. %100 çözünürlük sağlamayan polimer kromatogramları doğru sonuçlar olmayacağından bu teknikten de yararlanılamamıştır.

Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin CDCl_3 çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumları Şekil 3.2.-3.6.'da verilmiştir. Bu şekillerde polimere ait her bir protonun piki harfler ile simgelenmiştir. Örneğin, PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA blok kopolimerinin (MS10) polimerizasyon derecesini (DP) belirlemek için uç grup analizi yapılmıştır. Polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılan ve polimerin uç kısmında bulunan MTS başlatıcısına ait δ 3,6'da gelen metoksi sinyalinin integrali alınarak üç proton olarak kaydedilmiştir. δ 4,0'da gelen PDMA'nın $-\text{CH}_2-$ (A piki) protonlarının integrali alınmış ve MTS'in metoksi protonları ile karşılaştırılarak PDMA bloğunun DP değeri 11 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4.a). EGDMA dallandırıcı ajanın DP değerini belirlemek için ise bu sefer diblok kopolimerlerin ^1H NMR spektrumundan A+I değerinden ilk spektrumdaki A değeri çıkarılıp E ($-\text{CH}_2-$) değeri yani PEGDMA'nın DP değeri 2 olarak bulunmuştur (Şekil

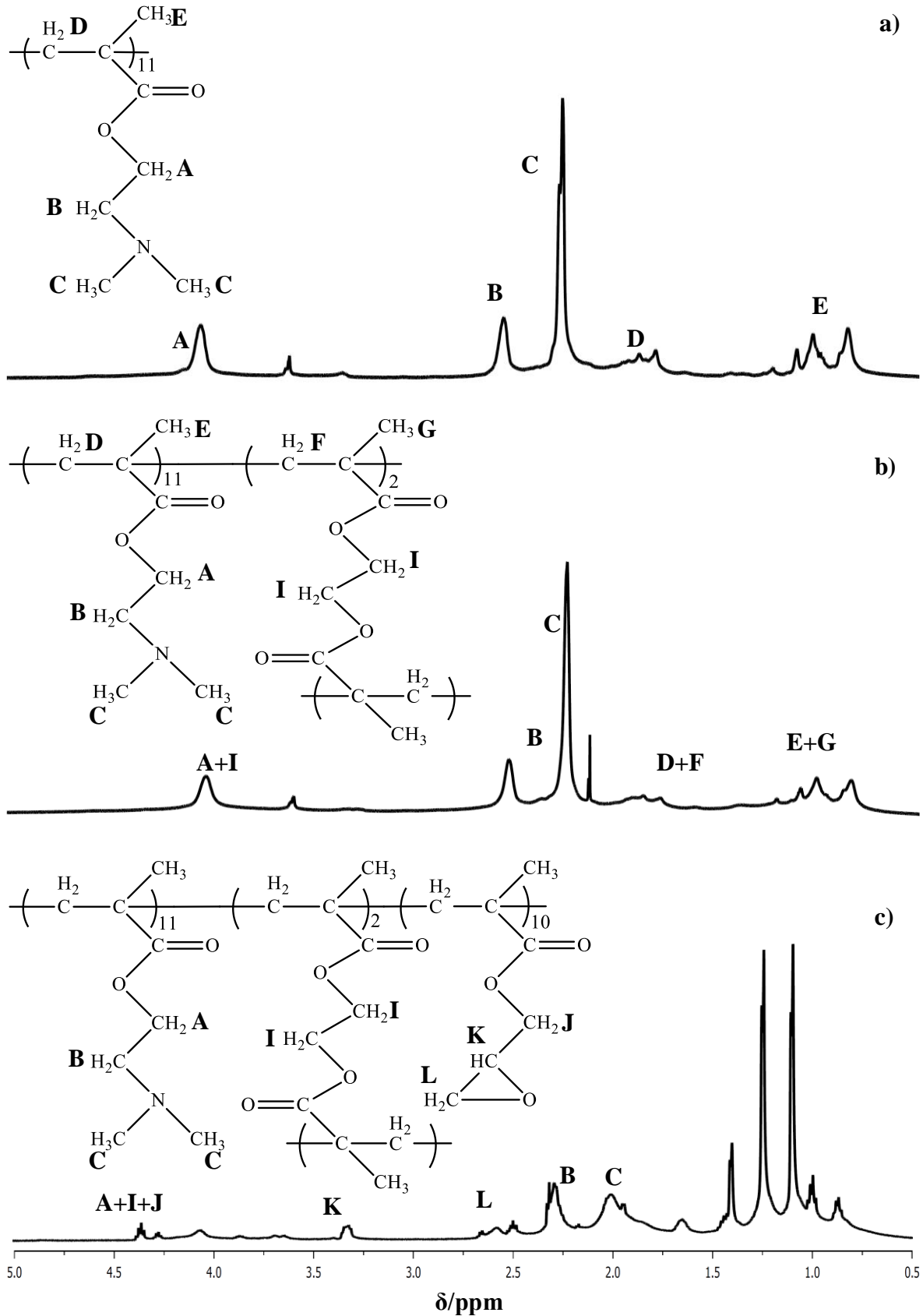
3.4.b). Son olarak PGMA'nın DP değerini belirlemek için ilk spektrumdaki A pikinden ($-\text{CH}_2-$ protonları) yararlanılmıştır. PGMA'ya ait spesifik F, G ve H piklerinin integral alanları PDMA'nın A pikinin integral alanı ile karşılaştırılarak son bloğun DP değeri 10 olarak kaydedilmiştir (şekil 3.4.c). PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA blok kopolimerinin DP değerleri 11/2/10 olarak bulunmuştur. Bütün polimerlerin ^1H NMR spektrumları değerlendirilerek benzer şekilde uç grup analizi ile polimerizasyon dereceleri belirlenmiş ve bu sonuçlar izelge 3.3.'te mol yzdesi cinsinden sunulmuştur. Aynı zamanda polimerlere ait GPC kromatogramları ise şekil 3.7.-3.11.'de verilmiştir. Monomer ilavesiyle birlikte adım adım moleköl ağırlılığının arttığı gürölmektedir.



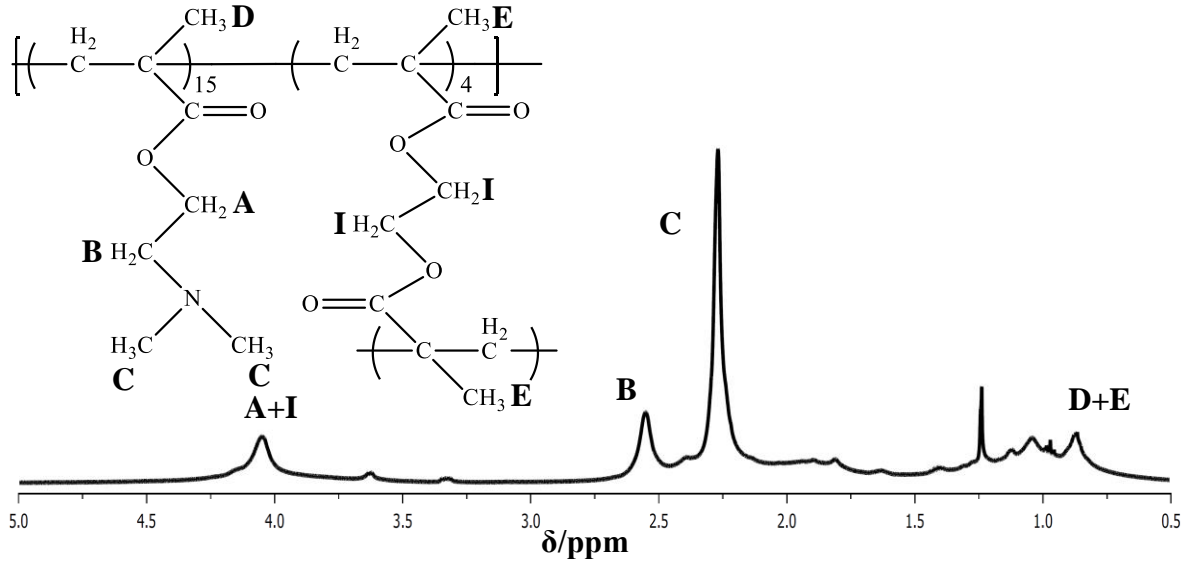
Şekil 3.2. ^1H NMR spektrumları (CDCl_3 içinde): a) PDEA homopolimer, b) PDEA-*b*-PGMA blok kopolimer (MS03).



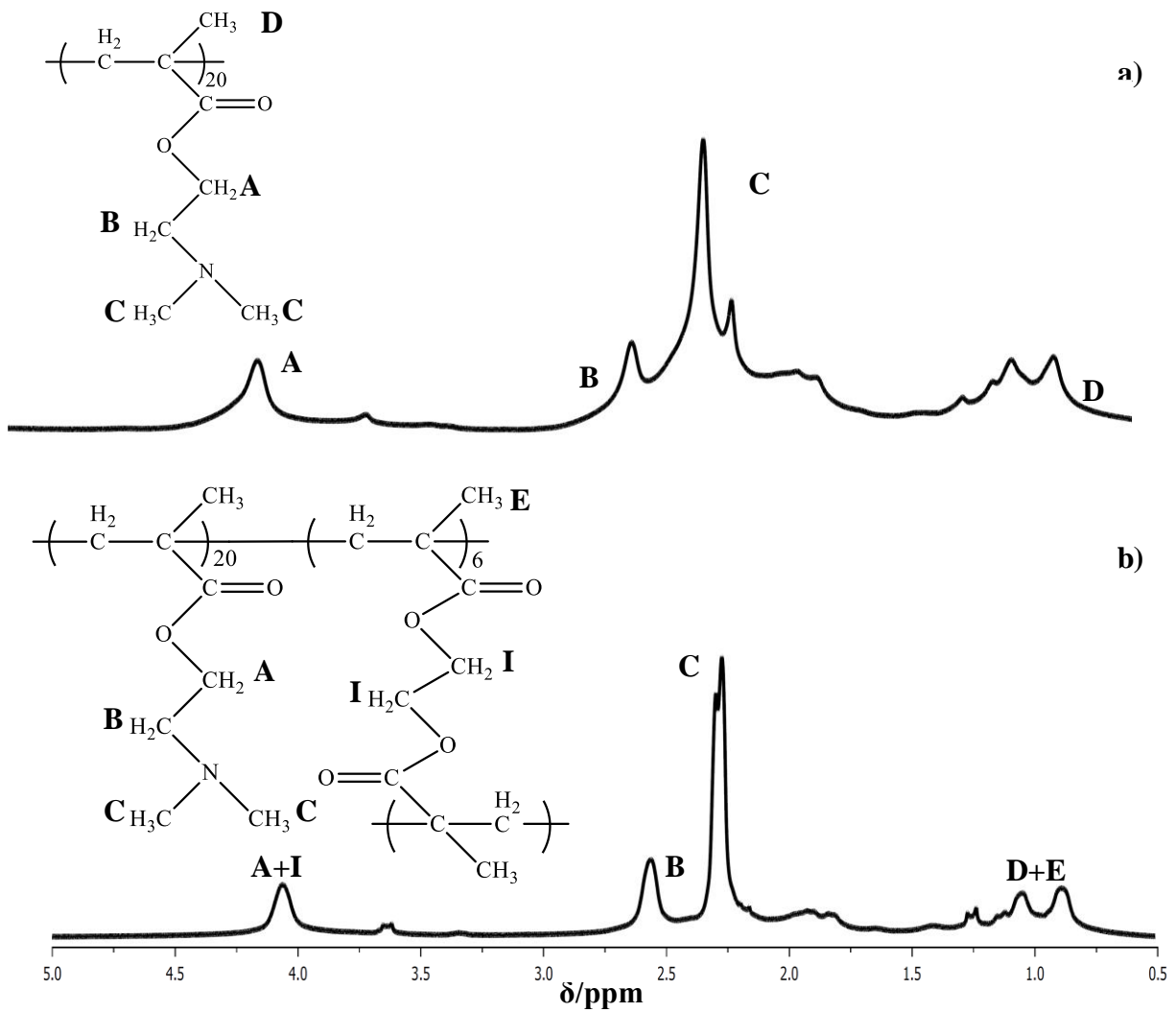
Şekil 3.3. ^1H NMR spektrumları (CDCl_3 içinde): a) PDMA homopolimer b) PDMA-*b*-(PEGDMA-*st*-PGMA) blok kopolimer (MS06).



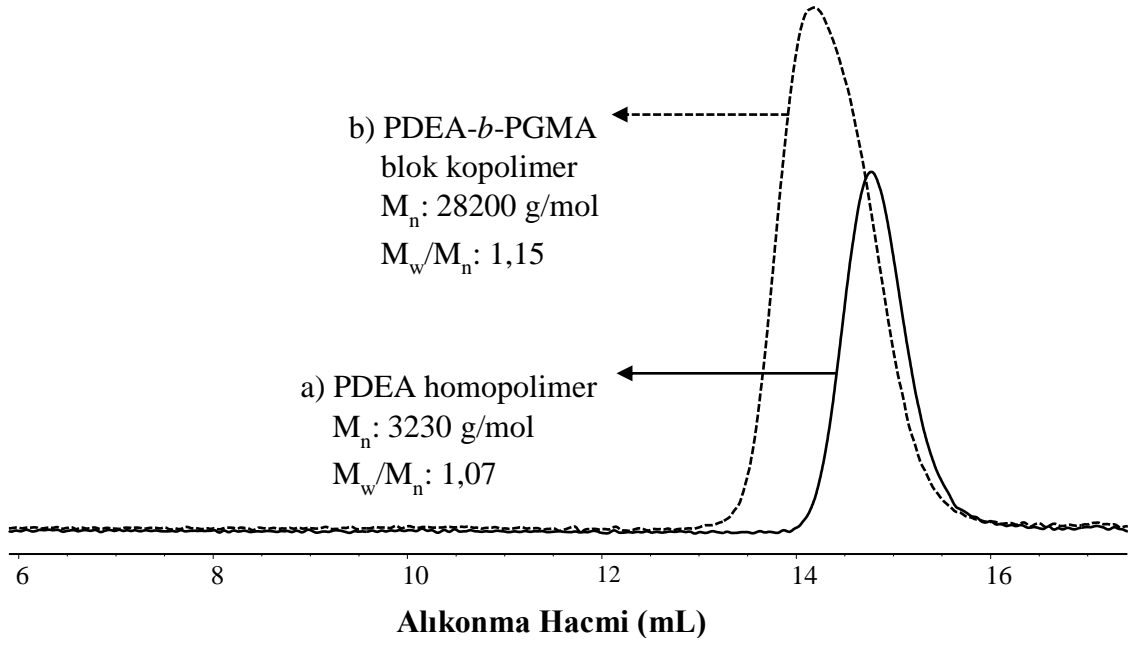
Şekil 3.4. ^1H NMR spekturumları (CDCl_3 içinde): a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*b*-PEGDMA diblok kopolimer, c) PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA blok kopolimer (MS10).



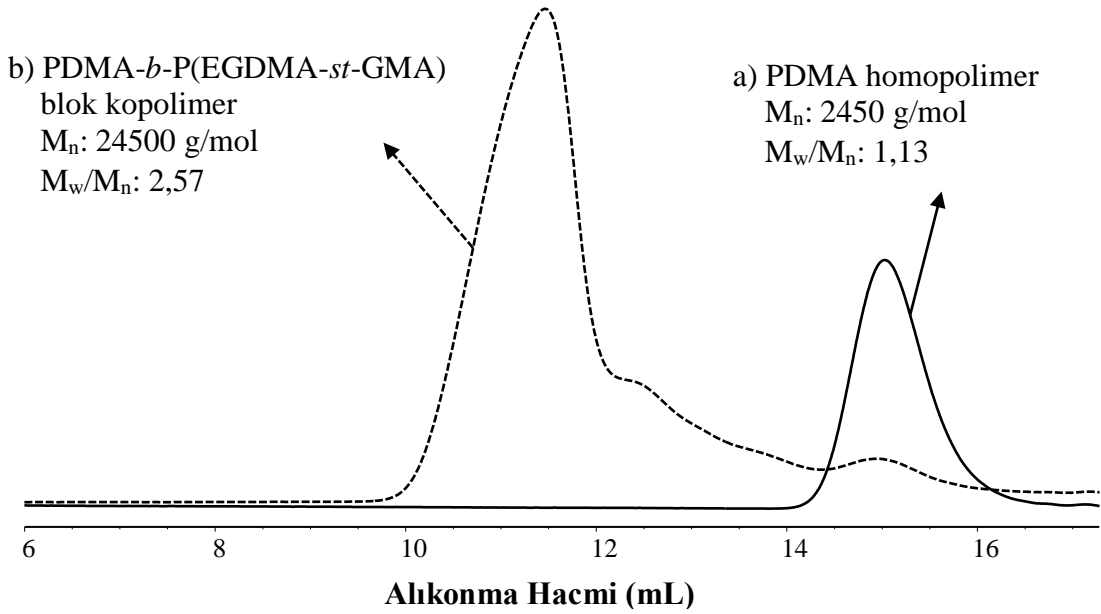
Şekil 3.5. ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde): P(DMA-*st*-EGDMA) kopolimer (MS11).



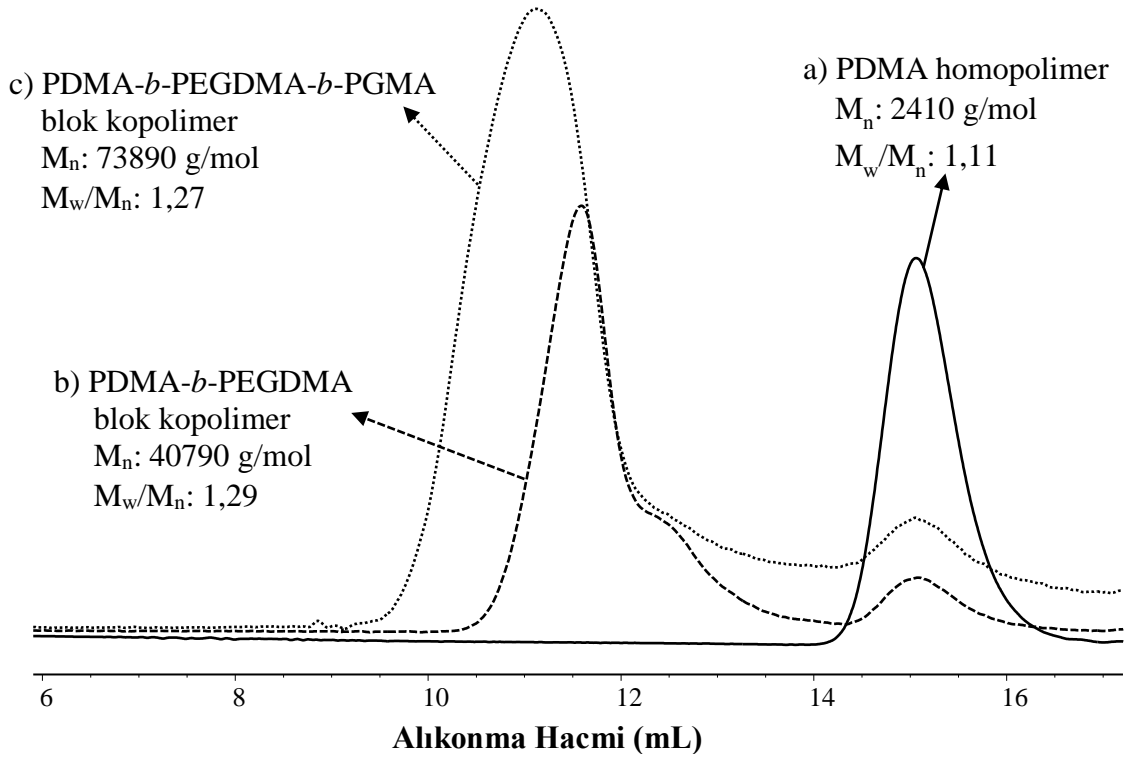
Şekil 3.6. ¹H NMR spektrumları (CDCl₃ içinde): a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*b*-PEGDMA blok kopolimer (MS12).



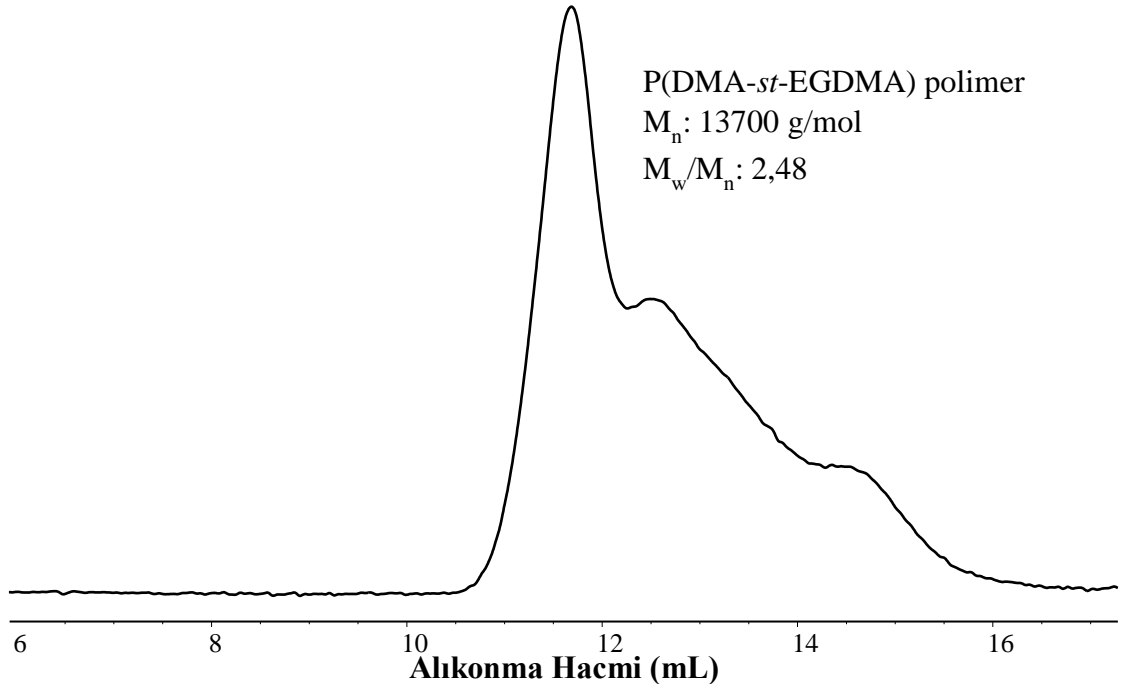
Şekil 3.7. a) PDEA homopolimer, b) PDEA-*b*-PGMA blok kopolimer (MS03) GPC kromatogramları.



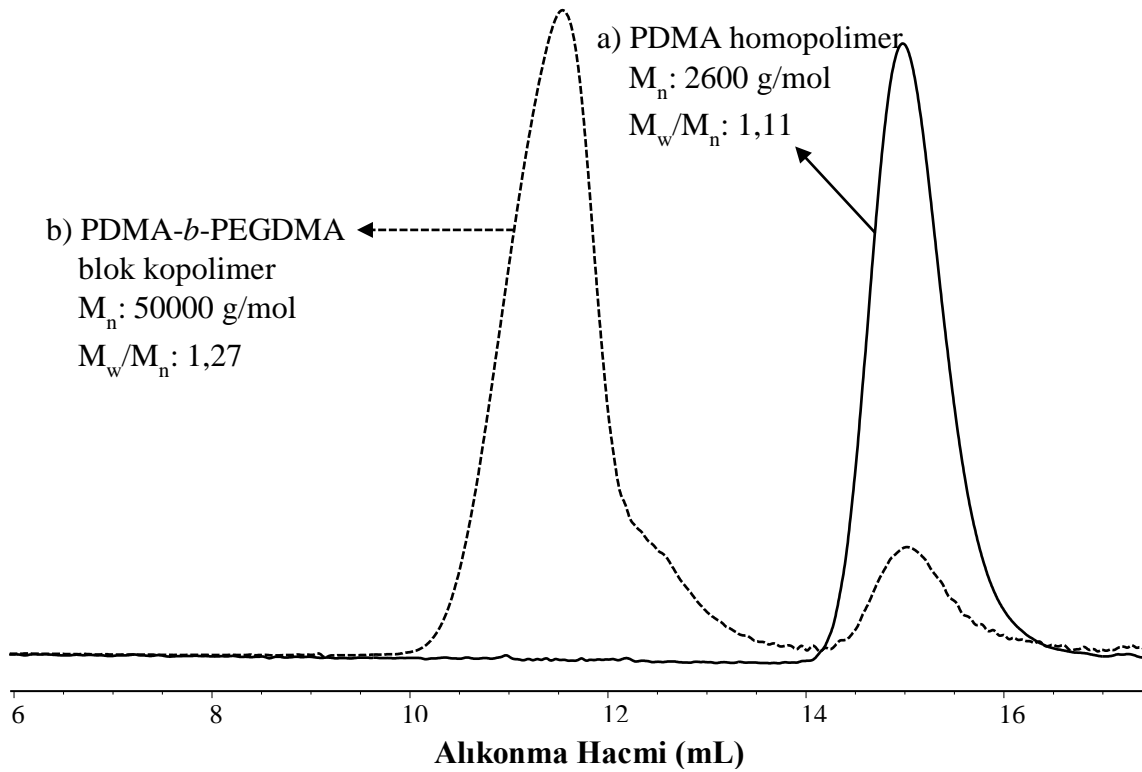
Şekil 3.8. a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-GMA) blok kopolimer (MS06) GPC kromatogramları.



Şekil 3.9. a) PDMA homopolimer, b) PDPA-*b*-PEGDMA blok kopolimer, c) PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA blok kopolimer (MS10) GPC kromatogramları.



Şekil 3.10. P(DMA-*st*-EGDMA) polimerin GPC kromatogramı (MS11).



Şekil 3.11. a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*b*-PEGDMA blok kopolimer (MS12) GPC kromatogramları.

Çizelge 3.3. Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin ^1H NMR spektroskopisi ile belirlenen kopolimer oranları ve mol kesri yüzdeleri.

Kod	Polimer (kopolimer oranları)	DP (%mol kesri)
MS03	PDEA ₁₄ - <i>b</i> -PGMA ₅	PDEA _{0,74} - <i>b</i> -PGMA _{0,26}
MS06	PDMA ₉ - <i>b</i> -P(EGDMA ₃ - <i>st</i> -GMA ₁₄)	PDMA _{0,35} - <i>b</i> -P(EGDMA _{0,11} - <i>st</i> -GMA _{0,54})
MS10	PDMA ₁₁ - <i>b</i> -PEGDMA ₂ - <i>b</i> -PGMA ₁₀	PDMA _{0,48} - <i>b</i> -PEGDMA _{0,9} - <i>b</i> -PGMA _{0,43}
MS11	P(DMA ₁₅ - <i>st</i> -EGDMA ₄)	P(DMA _{0,79} - <i>st</i> -EGDMA _{0,21})
MS12	PDMA ₂₀ - <i>b</i> -PEGDMA ₆	PDMA _{0,77} - <i>b</i> -PEGDMA _{0,23}

3.5. UV-vis Spektrofotometre ile Yapılan Çalışmalar

Deneyle, ağzı kapaklı cam şişelerde belirli derişimde boyarmadde çözeltileri, adsorplayıcı miktarı ve sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir t anındaki adsorbsiyonu ve derişimi belirlemek için ortamdan alınan numuneler UV-vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

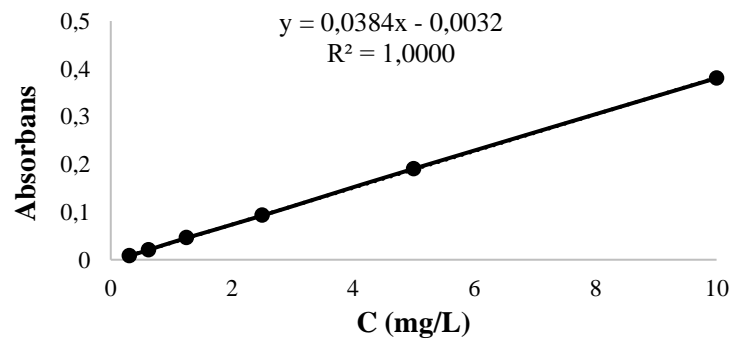
3.5.1. Boyarmaddeler için kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması ve denklemleri

AR, DR81, MO ve SY boyarmaddeleri UV-vis spektrofotometre ile 700-200 nm dalga boyu aralığında taranarak maksimum absorbands gösterdiği dalgaboyları (λ_{maks}) belirlenmiştir. λ_{maks} değerlerinin, AR boyarmaddesi için 521 nm, MO boyarmaddesi için 464 nm, SY boyarmaddesi için 482 nm ve DR 81 boyarmaddesi için 509 nm olduğu görülmüştür.

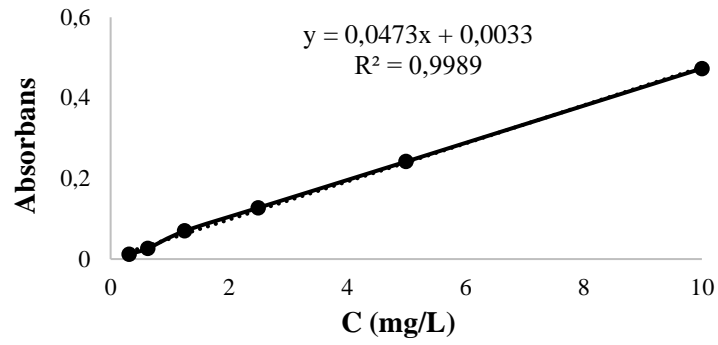
Her bir boyarmadde için derişimi 1000 mg/L olacak şekilde stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden seyreltilerek derişimi 10; 5; 2,5; 1,25; 0,625; 0,3125 mg/L olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin maksimum dalga boyunda verdiği absorbandslar ve UV-vis spektrofotometrede okunarak ölçülen değerler Çizelge 3.4.'te verilmiştir. Bu değerler derişime karşı grafiğe geçirilerek boyarmaddelerin kalibrasyon grafikleri ve denklemleri elde edilmiştir. Bu veriler Şekil 3.12.-3.15.'te ve Çizelge 3.5.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. AR, DR81, MO ve SY boyarmaddeleri için absorbands-derişim verileri.

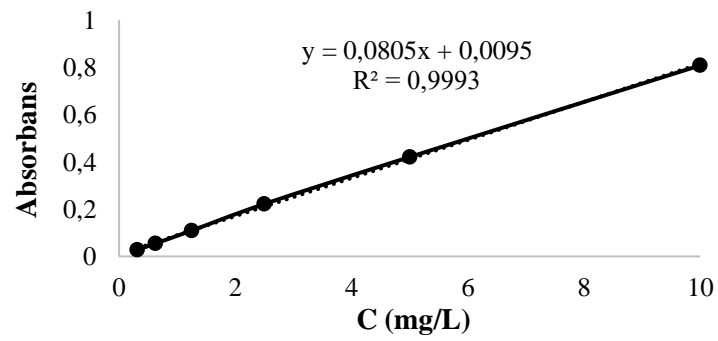
Absorbans Boyarmadde Derişimi (mg/L)	Amaranth (λ_{maks} 521 nm)	Direct Red 81 (λ_{maks} 509 nm)	Metil Oranj (λ_{maks} 464 nm)	Sunset Yellow FCF (λ_{maks} 482 nm)
0,3125	0,00795	0,01226	0,02736	0,01810
0,625	0,02058	0,02628	0,05470	0,03530
1,25	0,04564	0,06936	0,10932	0,06550
2,5	0,09246	0,12733	0,22163	0,12678
5	0,19060	0,24200	0,42023	0,25071
10	0,38050	0,47295	0,80778	0,53360



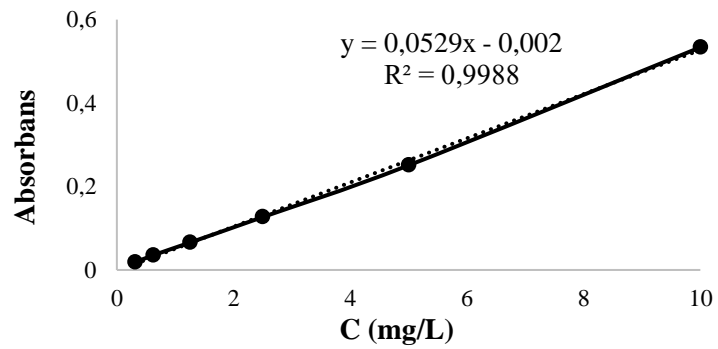
Şekil 3.12. AR boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.13. DR 81 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.14. MO boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.15. SY boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.5. AR, DR81, MO ve SY boyarmaddelerinin kalibrasyon denklemleri.

Boyarmadde	Kalibrasyon Denklemi	R ²
Amaranth	$y = 0,0384x - 0,0032$	1,000
Metil oranj	$y = 0,0805x + 0,0095$	0,9993
Sunset yellow FCF	$y = 0,0529x - 0,0020$	0,9988
Direct red 81	$y = 0,0473x + 0,0033$	0,9989

MS03, MS06, MS10, MS11 ve MS 12 kodlu polimerlerin boyarmaddeyi adsorplama kapasitesi üç farklı parametre ile çalışılarak incelenmiştir. Bu parametreler, polimerin boyarmadde moleküllerini adsorpsiyonunda;

- ✓ Boyarmadde çözelti **pH** değerinin etkisi,
- ✓ Başlangıç **boyarmadde derişimi** değişiminin etkisi ve
- ✓ Boyarmadde adsorpsiyonuna **polimer miktarı** (adsorban) etkisidir.

Her bir çalışma sonunda polimerler için optimum koşullar (en iyi adsorpsiyon gösterdiği pH değeri, maksimum boyarmadde giderimi sağladığı boyarmadde derişimi ve çalışılabilecek minimum polimer miktarı) belirlenmiştir. Daha sonra farklı sıcaklıklarda ve ortamdaki belli zaman aralıklarında numune olarak yapılan deneylerle de boyarmadde polimer arasındaki etkileşimin (adsorpsiyonun) kaçınıcı dereceden kinetik izlediği ve reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir. Ayrıca polimerin boyarmadde adsorpsiyonunun tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon mu (Langmuir izotermi) yoksa homojen olmayan katı yüzeylerindeki çok tabakalı adsorpsiyon (Freundlich izotermi) özelliğini mi gösterdiğini belirlemek için izoterm eğrileri çizilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yürütölen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler yardımı ile termodinamik parametreler (ΔG , ΔH ve ΔS) hesaplanabilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

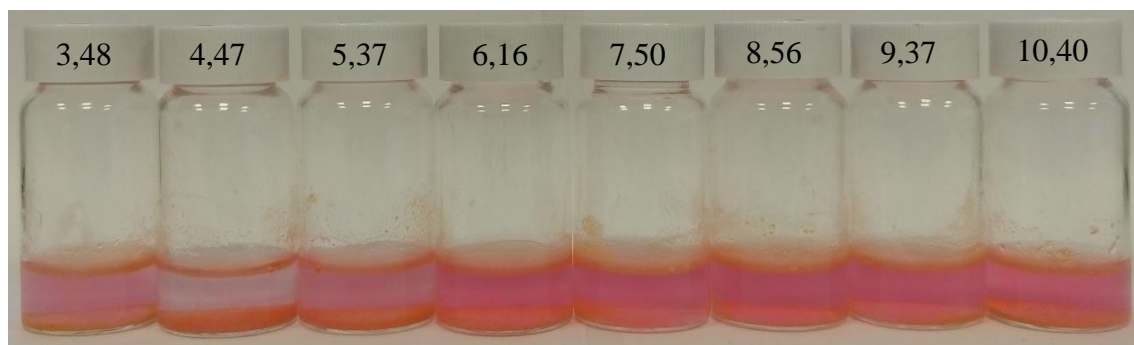
4.1. PDEA-*b*-PGMA Kopolimerinin (MS03) Adsorpsiyon Çalışmaları

4.1.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS03 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

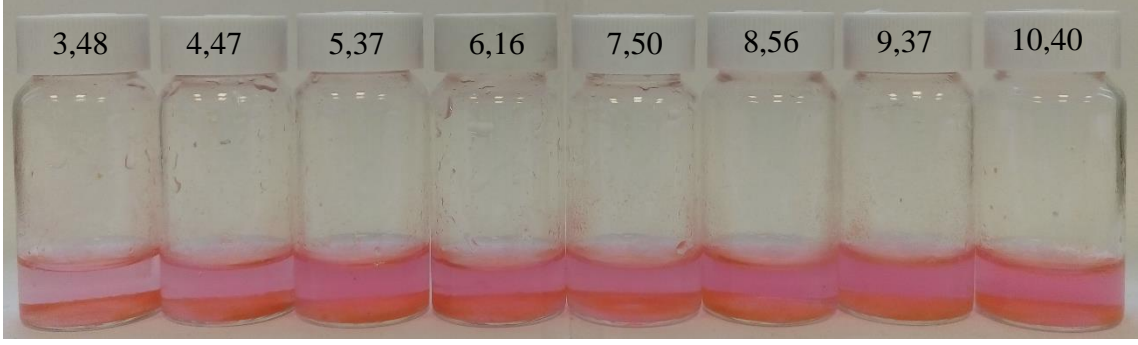
Sentezlediğimiz PDEA-*b*-PGMA polimeri pH duyarlı bir polimerdir. Asidik pH değerindeki çözeltilerde çözünme, bazik pH değerindeki çözeltilerde çökme eğilimi gösterdiğinden pH değeri 3 ila 11 arasında değişen 10 mg/L derişiminde boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır (Şekil 4.1., 4.3., 4.5. ve 4.7.) ve boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Ardından polimer havanda iyice öğütüldükten sonra 0,025 g tartılarak 5 ml boyarmadde çözeltilerine eklenmiştir. Boyarmadde ve polimer oda sıcaklığında, döner karıştırıcıda (roller) etkileşime bırakılmıştır. 24 saat sonunda Şekil 4.2., 4.4., 4.6. ve 4.8.'de görseli verilen numuneler için çözelti fazından örnekler alınarak UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Analiz sonunda elde edilen veriler ile çizilen pH-q (mg/g) ve pH-%w grafikleri Ek Açıklama-A: Şekil A.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MS03 polimerinin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.

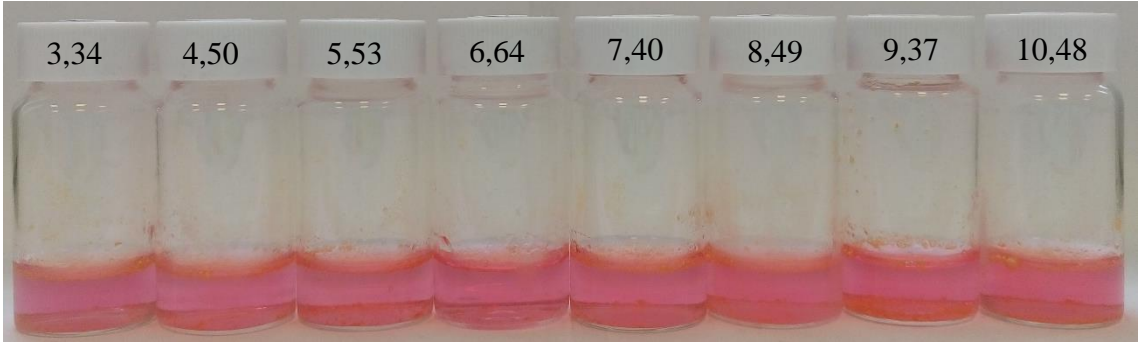
Boyarmadde	pH							
	AR	3,48	4,47	5,37	6,16	7,50	8,56	9,37
DR81	3,34	4,50	5,53	6,64	7,40	8,49	9,37	10,48
MO	3,42	4,55	5,24	6,52	7,43	8,20	9,45	10,45
SY	3,44	4,65	5,36	6,63	7,65	8,44	9,42	10,63



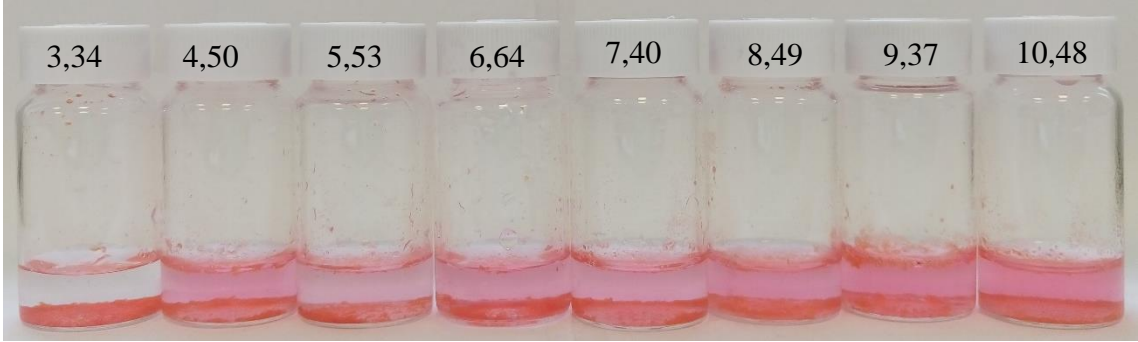
Şekil 4.1. Farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



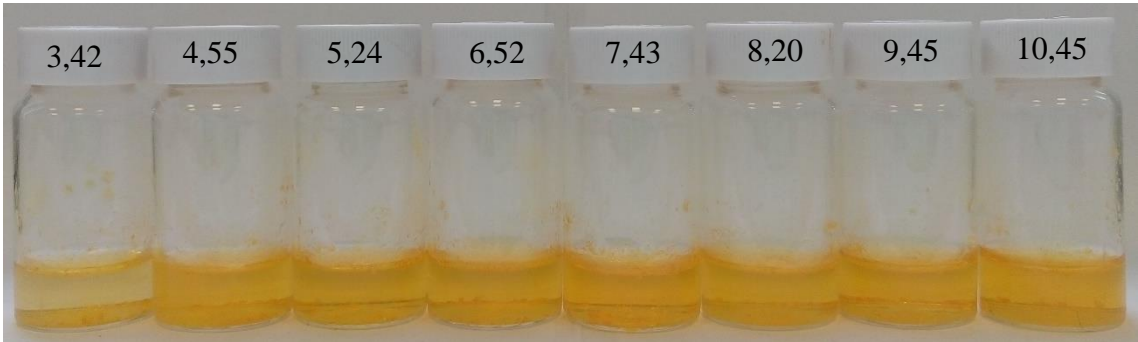
Şekil 4.2. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



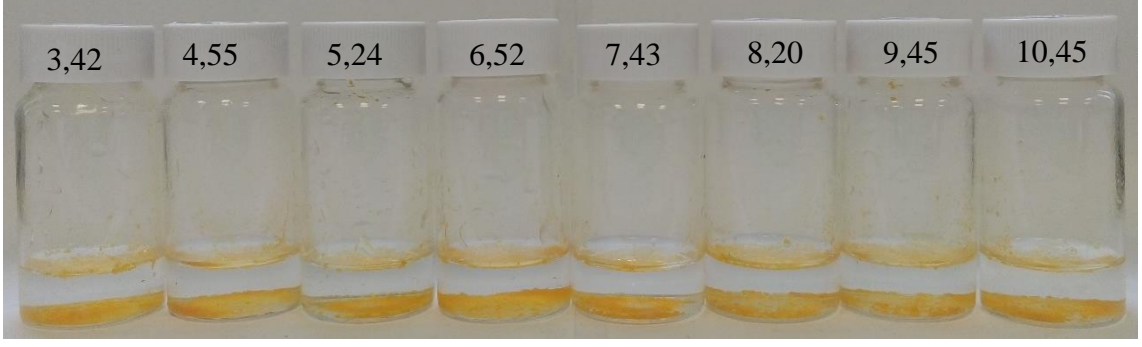
Şekil 4.3. Farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



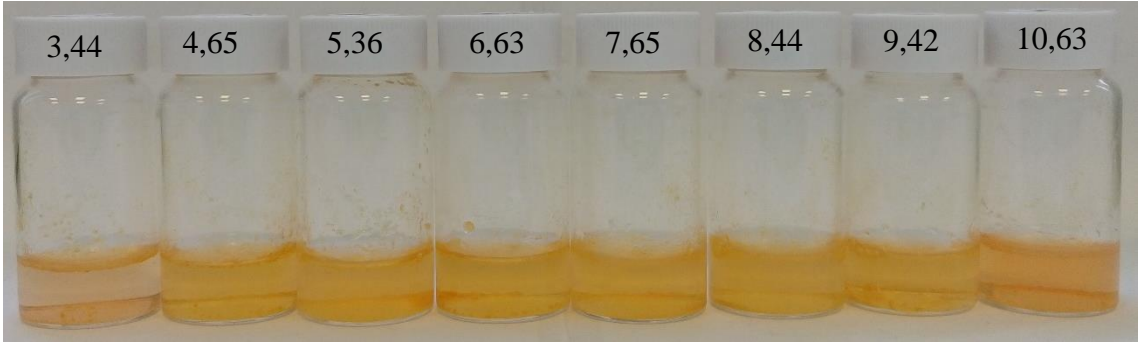
Şekil 4.4. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



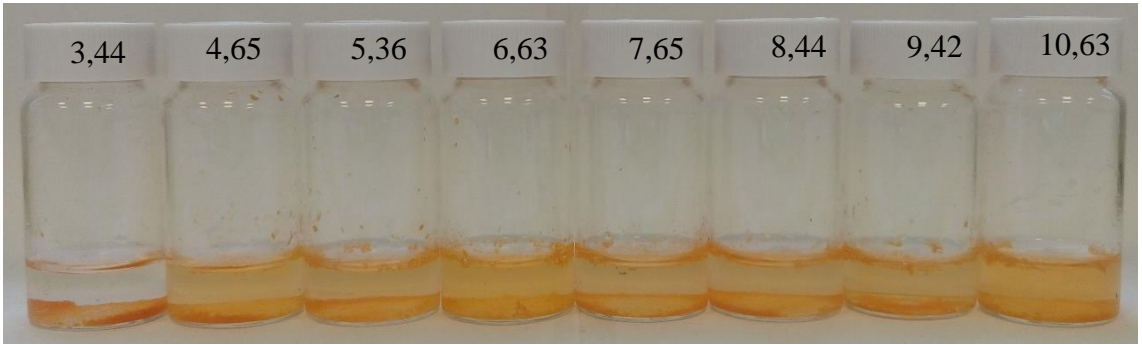
Şekil 4.5. Farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.6. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.7. Farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.8. MS03 polimeri ve farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

UV-vis spektrofotometresi analizi sonucunda elde edilen veriler yardımı ile maksimum giderim yüzdesinin (% w) gözlemlendiği pH değerleri Denklem 2.2 kullanılarak belirlenmiş olup, analiz sonundaki giderim yüzdeslerini gösteren sonuçlar ise Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

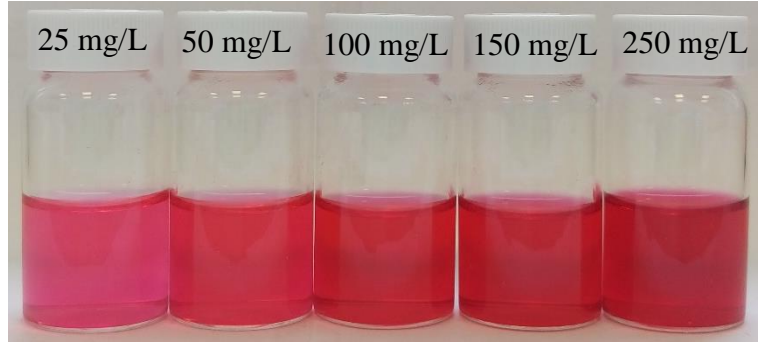
Çizelge 4.2. MS03 polimeri ve 10 mg/L AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

AR		DR81		MO		SY	
pH	% w	pH	% w	pH	% w	pH	% w
3,48	55,9	3,34	98,7	3,42	100	3,44	89,6
4,47	35,2	4,5	55,5	4,55	100	4,65	46,4
5,37	22,6	5,53	73,2	5,24	100	5,36	56,0
6,16	26,8	6,64	58,8	6,52	100	6,63	32,7
7,50	28,6	7,40	61,8	7,43	99,4	7,65	51,5
8,56	9,3	8,49	51,1	8,20	100	8,44	54,7
9,37	16,7	9,37	38,9	9,45	100	9,42	51,9
10,4	14,0	10,48	31,3	10,45	98,9	10,63	34,9

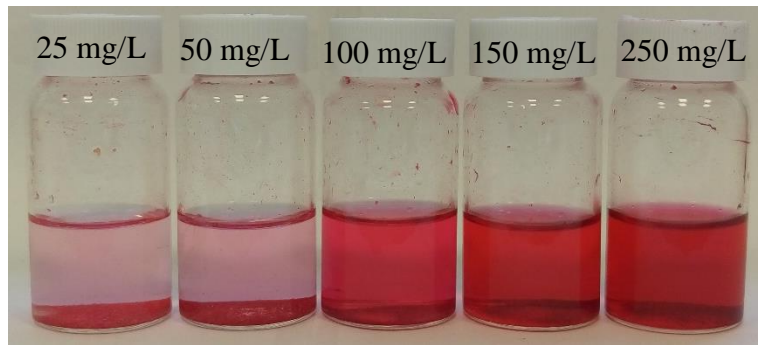
Yapılan hesaplamalar sonucunda MS03 kodlu polimer; AR, DR81 ve SY boyarmaddelerini asidik pH değerine sahip çözeltilerde daha iyi adsorbe ederken, MO boyarmaddesini her pH değerinde neredeyse tamamını adsorbe ettiği görülmüştür. Bunun nedeninin AR, DR81 ve SY boyarmaddelerinin büyük ve karmaşık bir molekül formülüne sahip olmasından dolayı, sterik engellemeler nedeniyle çapraz bağlanmış polimer yüzeylerine rahatlıkla tutunamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. MO boyarmaddesi, bahsedilen diğer üç boyarmaddeye göre daha küçük moleküler yapıya sahip olduğundan boyarmadde-polimer etkileşimi ile adsorpsiyonda daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu üç boyarmadde içinde en iyi adsorpsiyonların asidik pH değerinde gözlenmesi ise; asidik pH değerindeki çözeltide polimer yüzeyleri DMA bloğundaki azot atomlarının protonlanması sonucunda pozitif yüklerle yüklenirken anyonik boyarmadde ile elektrostatik olarak daha kolay etkileşerek adsorpsiyonu kolaylaştırdığı şeklinde yorumlanmıştır. MO boyarmaddesi ise daha küçük bir moleküler yapıya sahip olduğundan polimer boşluklarında kolaylıkla adsorbe olup her pH değerinde yüksek giderim sağlanmıştır. Bu nedenlerden dolayı MS03 kodlu polimer için daha sonraki çalışmalarda AR, DR81 ve SY boyarmaddeleri ile çözelti pH değeri 3 civarı, MO boyarmaddesinin ise çözüldüğü pH değerinde (pH 6,52) çalışılmasına karar verilmiştir.

4.1.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS03 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

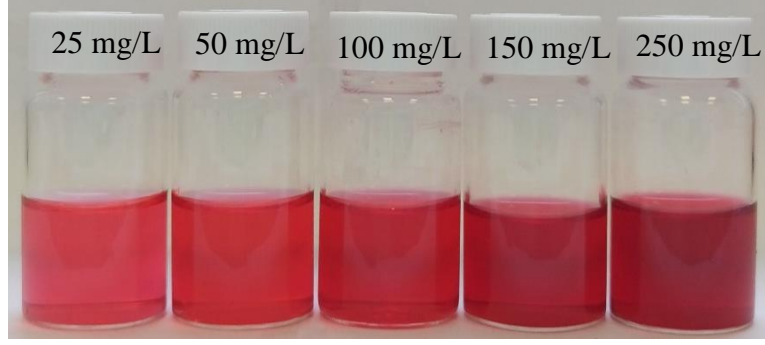
MS03 kodlu polimerin yüksek giderim sağlayabildiği boyarmadde derişimini belirlemek için boyarmadde çözelti derişimleri 25; 50; 100; 150 ve 250 mg/L olacak şekilde (10 ml AR, DR81 ve SY boyarmaddeleri için pH 3 civarı, MO boyarmaddesi için ise çözüdüğü pH değeri 6,52'de) hazırlanmıştır (Şekil 4.9., 4.11., 4.13. ve 4.15.). Öğütölmüş olan polimerden 0,025 g çözeltilere eklenip oda sıcaklığında, 24 saat döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. Bu süre sonunda içlerinde polimer bulunan çözeltilerin fotoğrafları çekilmiş (Şekil 4.10., 4.12., 4.14. ve 4.16.) ve boyarmadde çözeltilerinin son derişimleri belirlemek için UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Analiz sonucunda maksimum giderim gözlenen boyarmadde derişimi belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.3.'te; veriler ile çizilen C_i (ppm)- q (mg/g) ve C_i (ppm)-%w grafikleri Ek Açıklama-A: Şekil A.2.'de verilmiştir.



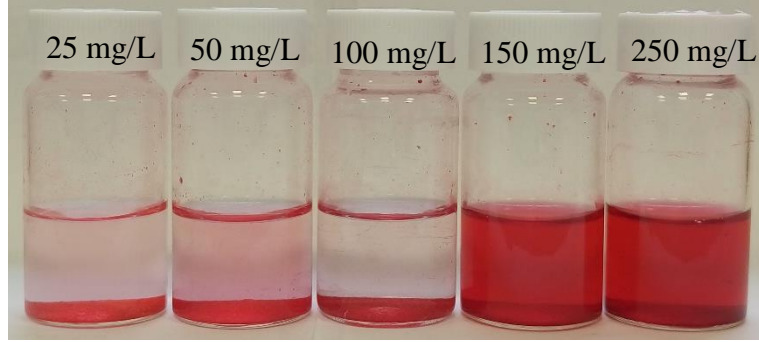
Şekil 4.9. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



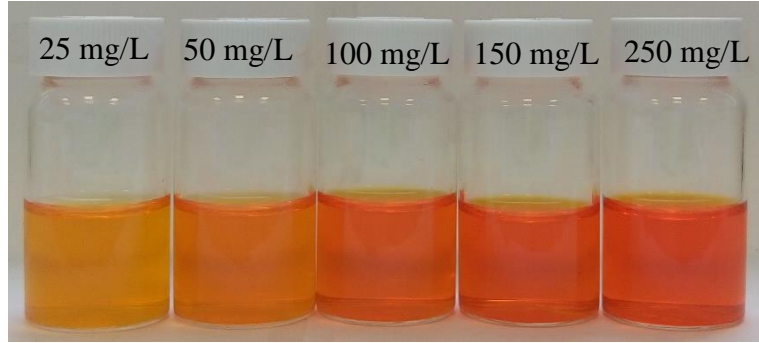
Şekil 4.10. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



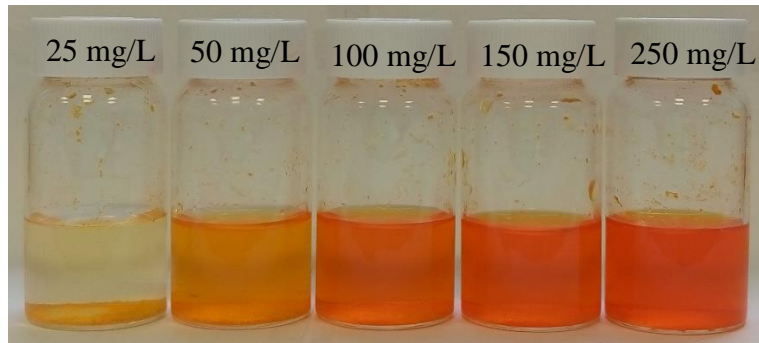
Şekil 4.11. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



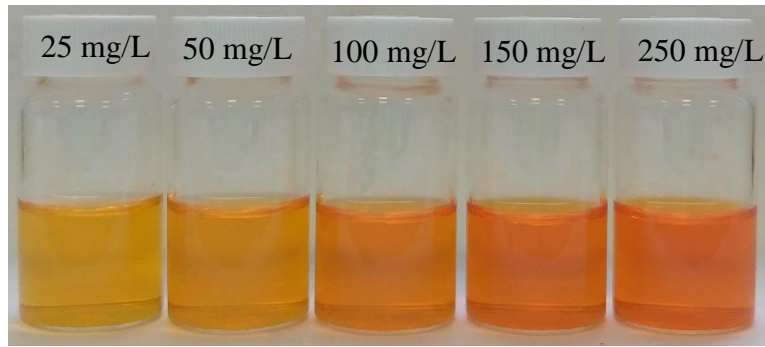
Şekil 4.12. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



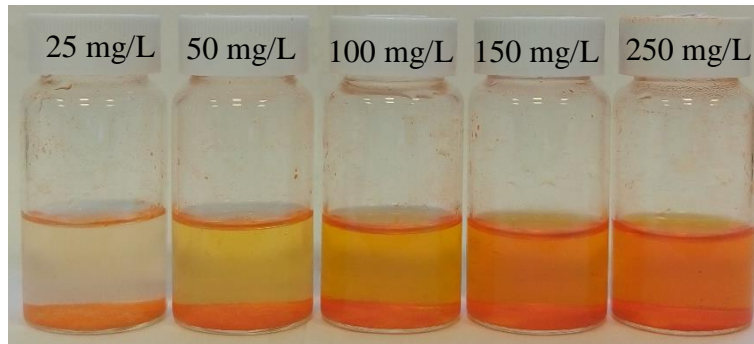
Şekil 4.13. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.14. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.15. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.16. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

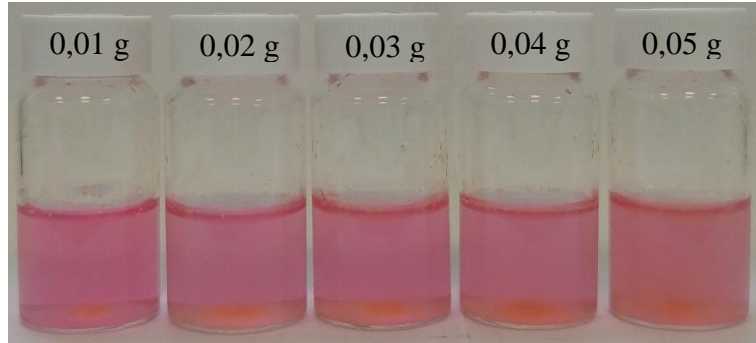
Çizelge 4.3. MS03 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri (% w).

Boyarmadde derişimi (mg/L)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
25	84,6	93,4	93,4	86,6
50	92,0	95,6	50,0	79,6
100	65,8	99,2	36,4	63,4
150	55,2	45,3	21,2	36,0
250	38,8	62,1	37,9	52,0

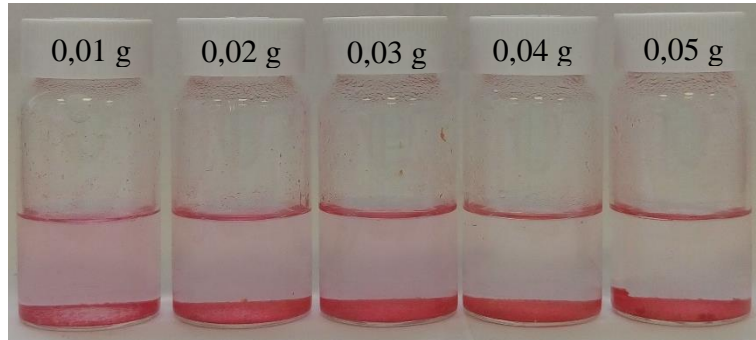
Polimer ve boyarmadde karışımları UV-vis spektrofotometresinde analiz edilirken derişik olan çözeltilerde (100, 150 ve 250 mg/L) absorbanlarının ölçümü doğru şekilde olmadığından seyreltme faktörü kullanılmıştır. Elde edilen absorban değerleri seyreltme faktörü katsayıları ile çarpılıp gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar AR, DR81 ve SY boyarmaddeleri için 100 mg/L'ye kadar yüksek giderim yüzdesini gösterirken MO boyarmaddesi için bu değer 50 mg/L derişimine kadardır.

4.1.3. MS03 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

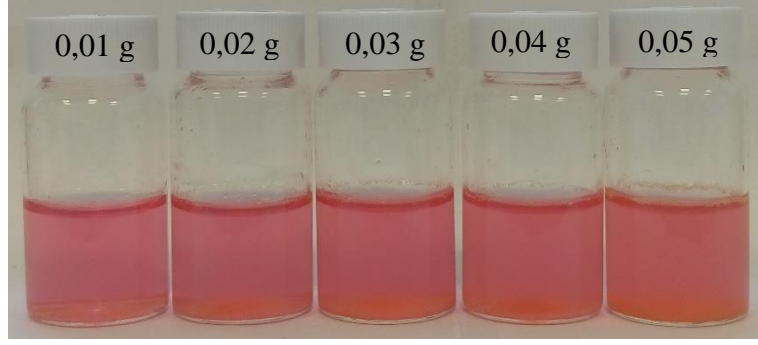
MS03 kodlu polimerin en etkin adsorpsiyon gösterdiği miktarı belirlemek için 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 g polimer numuneleri ayrı ayrı şişelere tartılarak her birinin üzerine 10 mg/L derişimde hazırlanan 10'ar mL boyarmadde çözeltileri (AR, DR81 ve SY boyarmaddelerinin çözeltileri pH değerleri 3 civarı, MO boyarmaddesi çözündüğü pH değeri 6,52'de) eklenmiştir (Şekil 4.17., 4.19., 4.21. ve 4.23.). Oda sıcaklığında, döner karıştırıcıda etkileşime bırakılan boyarmadde ve polimer karışımları 24 saat sonunda karıştırıcıdan alınarak UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Bu süre sonunda polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin fotoğrafları (Şekil 4.18., 4.20., 4.22. ve 4.24.) çekilmiştir. Deney sonunda çalışılabilecek minimum polimer miktarlarını gösteren sonuçlar ise Çizelge 4.4.'te elde edilen veriler ile çizilen m (g/L)-q (mg/g) ve m (g/L)-%w grafikleri Ek Açıklama-A: Şekil A.3.'te verilmiştir.



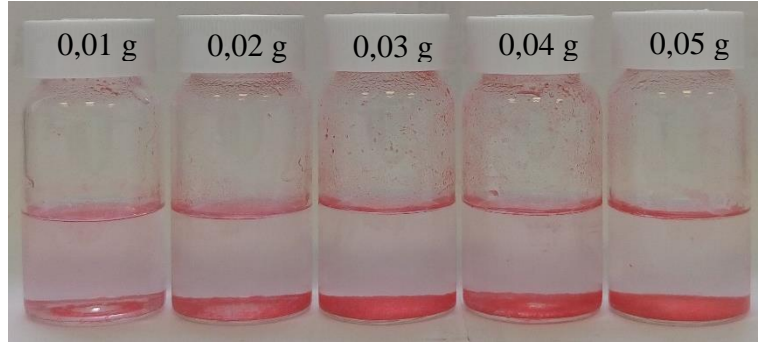
Şekil 4.17. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



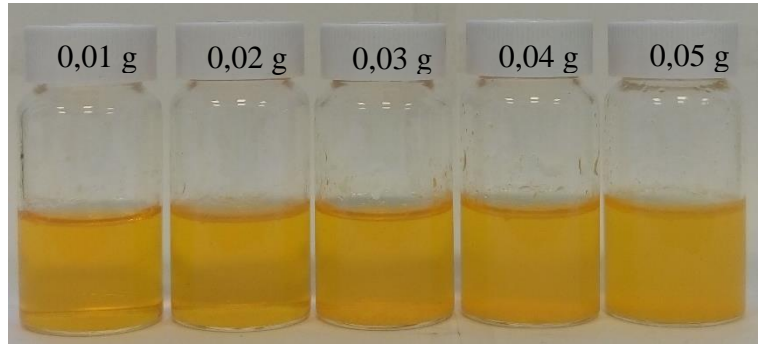
Şekil 4.18. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



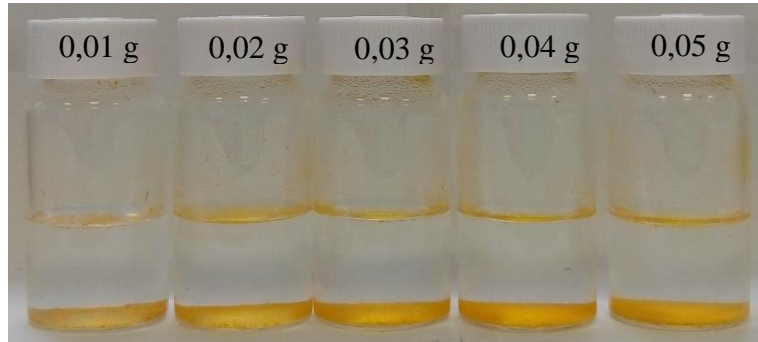
Şekil 4.19 Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



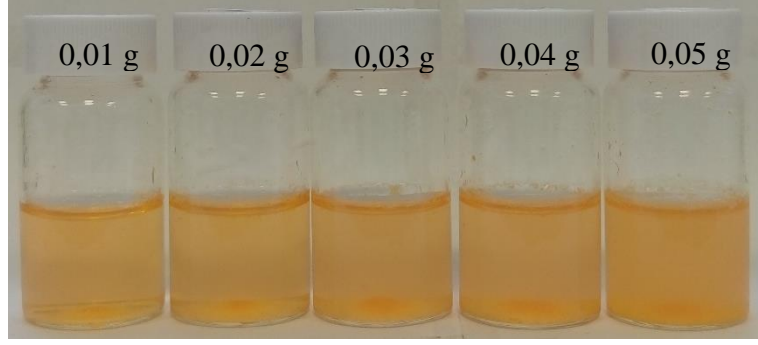
Şekil 4.20. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



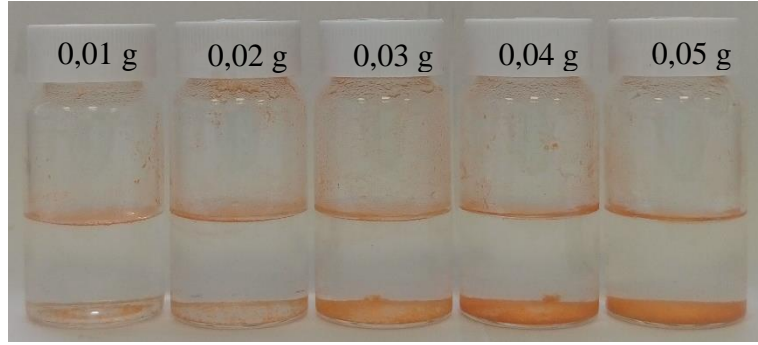
Şekil 4.21. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.22. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.23. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.24. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.4. Farklı miktarlarda MS03 kodlu polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

Polimer miktarı (g)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
0,01	62,7	74,7	97,1	93,3
0,02	66,0	79,2	97,0	89,3
0,03	63,4	72,3	93,8	85,5
0,04	89,8	71,2	100,0	79,9
0,05	92,6	95,1	100,0	97,8

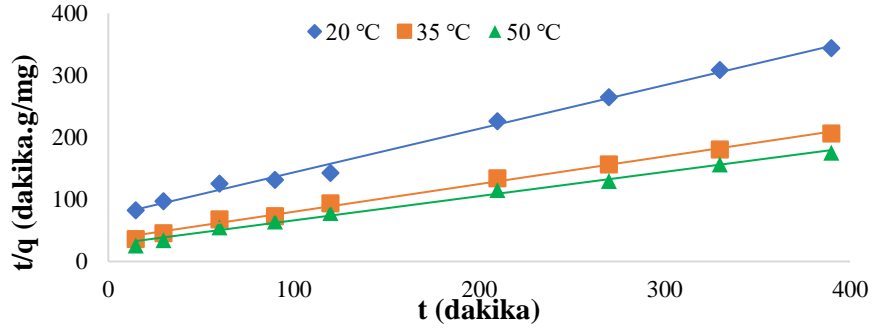
Uygun polimer miktarının belirlenmesi çalışmanın sonunda tüm boyarmaddeler için önceden çalışılan deney koşulları sağlandığında 0,01 g'da dahi yüksek giderim yüzdesi sağlanmıştır. Fakat özellikle AR ve DR81 boyarmaddelelerinde %100 boyarmadde giderimine ulaşmak için polimer miktarının artırılması gerektiği görülmüştür.

4.1.4. MS03 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları

4.1.4.1. AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi için adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınca derece kinetik izlediğini, uyduğu izoterm modelini ve bu adsorpsiyon reaksiyonunda termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla; farklı sıcaklıklarda (20 °C, 35 °C ve 50 °C) bulunan ve sabit karıştırma hızı (250 rpm) uygulanan boyarmadde ve polimer karışımlarından belirli zaman aralıklarında ortamdan 2 ml numune alınıp UV-vis spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülmüştür (çözelti pH değeri: 3,33, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,03 g). Ölçülen absorbans değerleri ve gerekli denklemler kullanılarak belirtilen parametreler hesaplanmıştır.

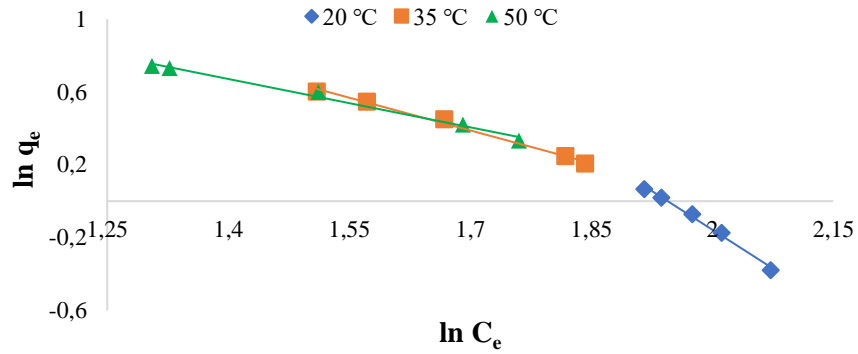
Adsorpsiyonun uyduğu kinetik modeli belirlemek amacıyla yalancı-birinci derece için $t\text{-}\log(q_e\text{-}q_t)$ ve yalancı-ikinci derece için $t\text{-}t/q$ grafikleri çizilmiştir. Deneysel verilerin yalancı-ikinci derece kinetik denkleme daha iyi uyum gösterdiği ($R^2>0,99$) belirlenmiş, buradan da reaksiyon hız sabitleri (k_2) belirlenmiştir. Adsorpsiyonunun uyduğu izotermi belirlemek için ise Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri kullanılmıştır. Langmuir izotermi için $1/C_e\text{-}1/q_e$ grafiği ve Freundlich izotermi için de $\ln C_e\text{-}\ln q_e$ grafikleri çizilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uyum sağladığı ($R^2>0,99$) görülürken bu veriler yardımıyla Freundlich sabiti (K_F) ve adsorpsiyon şiddetini (n) belirten sabitler hesaplanmıştır. Son olarak ise adsorpsiyonun termodinamiğini belirlemek için farklı sıcaklıklardaki denge sabitleri (K_c) grafiğe geçirilerek, grafiğin kesim noktasından entropi (ΔS), eğiminden entalpi (ΔH) ve K_c 'yi Gibbs serbest enerjiye (ΔG) bağlayan denklemden de (Denklem 2.7) ΔG hesaplanmıştır. Yalancı-ikinci derece kinetik denklem, Freundlich izotermi ve $1/T\text{-}\ln K_c$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.25.-4.27.'de; hesaplanan sabitler ve değerler ise Çizelge 4.5.-4.7.'de verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermine uymayan grafikler Ek Açıklama-A: Şekil A.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.25. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafik.

Çizelge 4.5. MS03 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	$y = 0,7027x + 73,230$	0,9944	0,7027	$6,74 \times 10^{-3}$
35	$y = 0,4459x + 35,472$	0,9950	0,4459	$5,60 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,3906x + 27,111$	0,9922	0,3906	$5,63 \times 10^{-3}$



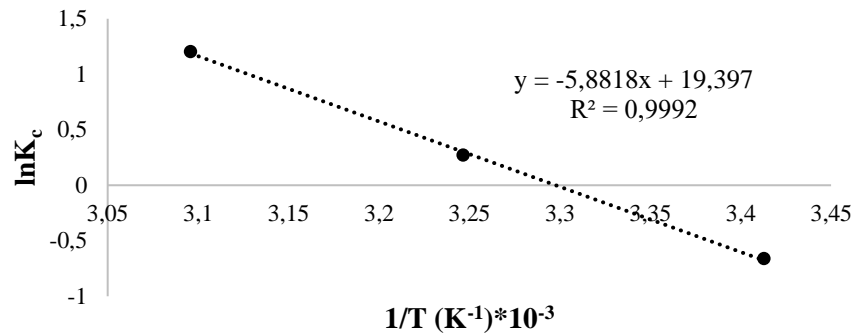
Şekil 4.26. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.6. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemleri (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	$y = -2,8357x + 5,5146$	0,9921	248,3	-0,3526
35	$y = -1,2001x + 2,4288$	0,9932	11,3	-0,8333
50	$y = -0,8857x + 1,9114$	0,9900	6,76	-1,1291

Freundlich sabiti (K_F) logaritmik grafiğin kesim noktasından hesaplandığından eğer adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak daha hızlı dengeye geliyorsa çalışılan en düşük sıcaklıkta en yüksek değere sahip olması beklenmektedir. Sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon daha kısa sürede dengeye geleceğinden grafiğin eğimi düşük olup sistematik olarak K_F değerinde sıcaklığa bağlı olarak düşüş gözlenecektir. Deneysel sonuçlar bu teoremi desteklemektedir.

Adsorpsiyon şiddeti (n) incelendiğinde ise negatif (-) değer grafiğin eğiminden kaynaklıdır; sıcaklık yükseldikçe n değerinde artış gözlenmektedir. Yapılan deneyde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon daha çabuk dengeye geldiği göz önünde bulundurulursa n değerinin sıcaklıkla doğru orantılı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.27. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T$ - $\ln K_c$ grafiği.

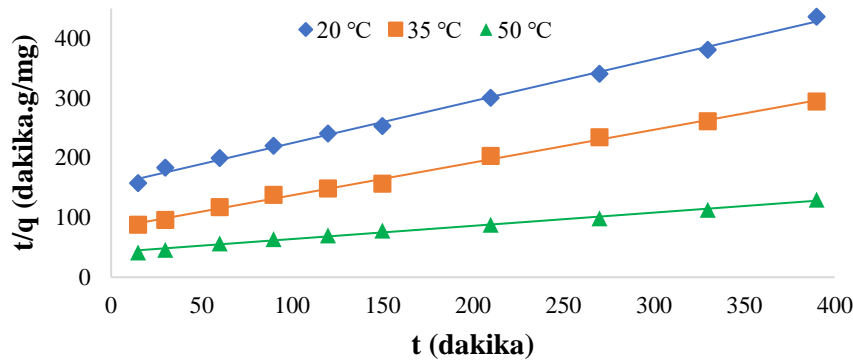
Çizelge 4.7. MS03 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,51	-0,6633	1616	48,90	161,26
308	3,25	1,30	0,2696	-690		
323	3,09	3,32	1,2026	-3230		

Yapılan hesaplamalar sonucunda Çizelge 4.7. incelendiğinde, ΔG değerinin pozitif olduğu 298 K sıcaklığında adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmezken sıcaklığın artırılması ile birlikte ΔG negatif değerler almakta ve proses kendiliğinden gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon sürecinde boyarmadde moleküllerinin polimere adsorbe olmasından dolayı katı yüzeyinde düzensizliğin arttığı ($\Delta S > 0$) ve ΔH değerinin pozitif olması nedeniyle endotermik bir reaksiyon olduğu görülmektedir.

4.1.4.2. DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

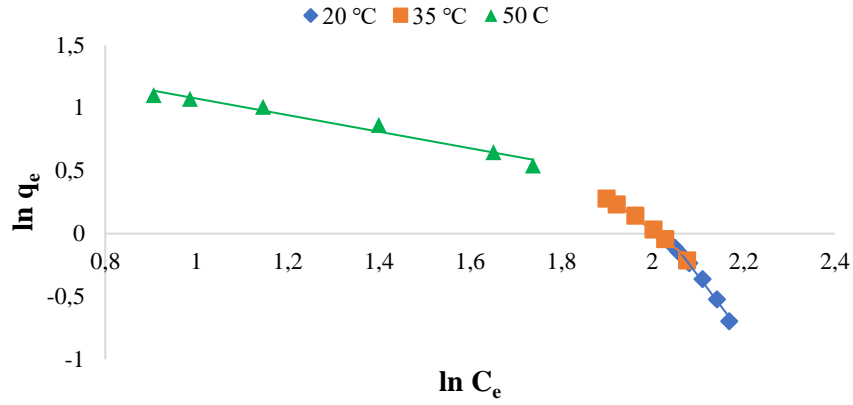
MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyonundaki deneysel çalışmalar (adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınıcı derece kinetik izlediğini, uyduğu izoterm modeli ve reaksiyonundaki termodinamik parametreler) Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (çözelti pH değeri: 3,30, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,025 g). Yine polimere ait adsorpsiyon kinetiği, izoterm modeli grafikleri çizilip, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyon reaksiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik izlediği, izoterm modelinin Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir. Deneyle ait grafikler Şekil 4.28.-4.30.'da, bu grafikler yardımıyla hesaplanan sabitler ve termodinamik parametreler ise Çizelge 4.8.-4.10.'da verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermine uymayan grafikler Ek Açıklama-A: Şekil A.5.'te verilmiştir.



Şekil 4.28. MS03 kodlu polimerinin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.8. MS03 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

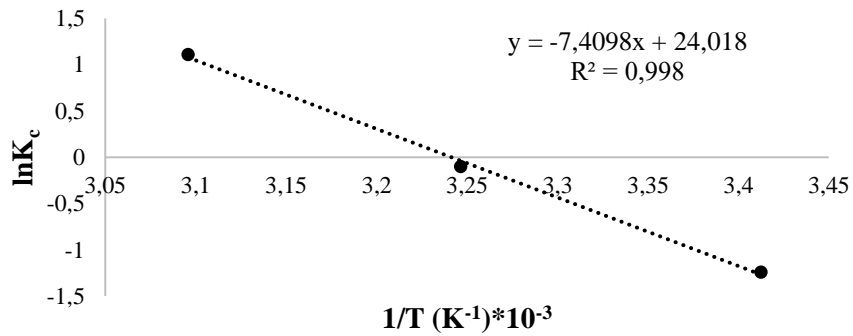
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,7018x + 154,41	0,9961	0,7027	3,20x10 ⁻³
35	y = 0,5483x + 82,343	0,9963	0,4459	2,41x10 ⁻³
50	y = 0,2213x + 41,771	0,9927	0,3906	3,65x10 ⁻³



Şekil 4.29. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.9. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -4,8013x + 9,7480	0,9910	17120	-0,2083
35	y = -2,7588x + 5,5417	0,9901	255,11	-0,3625
50	y = -0,6595x + 1,7346	0,9936	5,67	-1,5163



Şekil 4.30. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

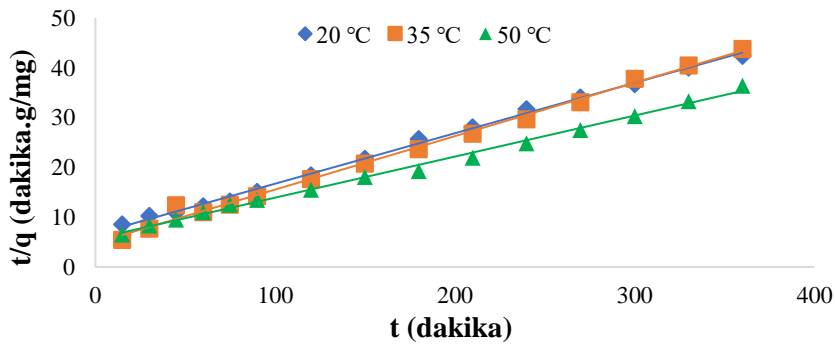
Çizelge 4.10. MS03 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,28	-1,2425	3027	61,60	199,68
308	3,25	0,90	-0,1001	257		
323	3,09	3,03	1,1093	-2979		

Deneysel sonuçlar irdelendiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon süresinin kısaldığı, dolayısıyla reaksiyon hız sabitinin arttığı gözlenmiştir. Yine logaritmik grafiğe bağlı olarak K_F sabitinin artan sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir. Çalışılan en yüksek adsorpsiyon sıcaklığında (323 K) reaksiyon hız sabitine bağlı olarak en yüksek n değeri gözlenmiştir. Ayrıca deneysel olarak gözlenen sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun artması, hızlanması gibi gözlemler; hesaplanan ΔH değeri ile desteklenip, reaksiyonun endotermik olduğu söylenebilir. ΔG 'nin negatif olması o sıcaklıkta adsorpsiyon için herhangi bir itici kuvvete ihtiyaç duyulmadığı anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon sonucu katı (polimer) yüzeyinde bağlanmalardan dolayı düzensizlik arttığından pozitif ΔS değerlerine ulaşılmıştır.

4.1.4.3. MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

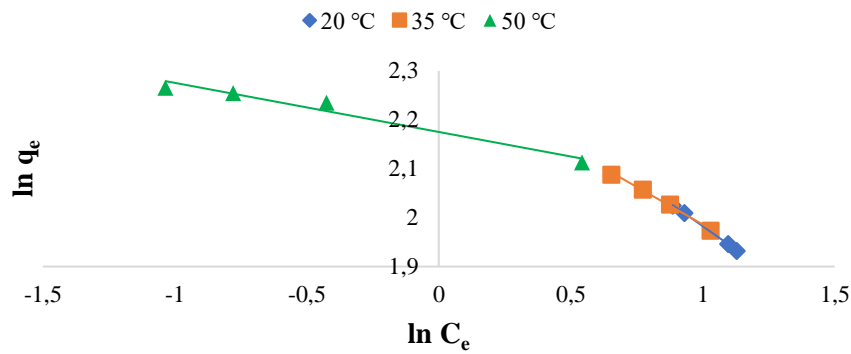
MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatılan deney yöntemi ile yapılmıştır (çözelti pH değeri: 6,52, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,01 g). Burada belirtilen grafikler çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. MS03 kodlu polimer ve MO boyarmaddesine ait grafikler Şekil 4.31.-4.33.'te verilmiştir. Buradan adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik denkleme, izotermine ise Freundlich izotermine uyum gösterdiği belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki denge sabitinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen $1/T - \ln K_c$ grafiği yardımıyla da MS03 kodlu polimer ve MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Deneye ait reaksiyon hız sabitleri, Freundlich sabitleri ve termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 4.11.-4.13.'te verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermine uymayan grafikler Ek Açıklama-A: Şekil A.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.31. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.11. MS03 kodlu polimerinin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

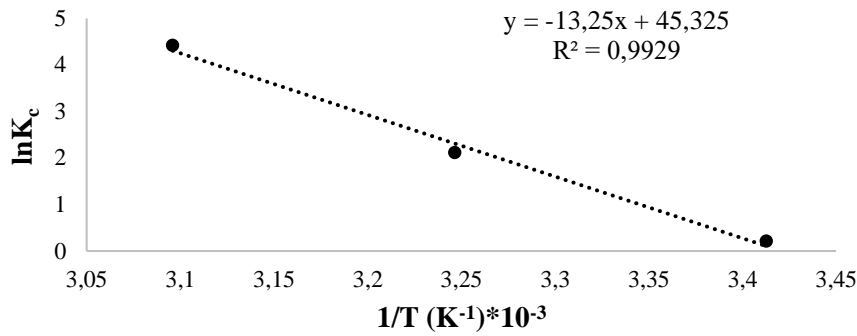
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1013x + 6,5935	0,9978	0,1013	1,56x10 ⁻³
35	y = 0,1072x + 4,8196	0,9946	0,1072	2,38x10 ⁻³
50	y = 0,0824x + 5,6769	0,9957	0,0824	1,20x10 ⁻³



Şekil 4.32. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.12. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,3801x + 2,3627	0,9993	10,62	-2,6309
35	y = -0,3071x + 2,2932	0,9943	9,91	-3,2563
50	y = -0,1003x + 2,1752	0,9966	8,80	-9,9701



Şekil 4.33. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait $1/T$ - $\ln K_c$ grafiği.

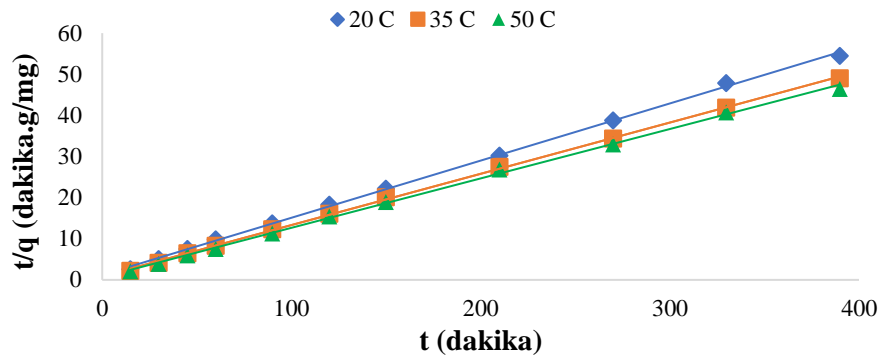
Çizelge 4.13. MS03 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	$1/T (K^{-1}) \cdot 10^{-3}$	K_c	$\ln K_c$	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	1,22	0,2006	-489	110,16	376,83
308	3,25	8,17	2,1010	-5380		
323	3,09	82,33	4,4107	-11845		

MO boyarmaddesi adsorpsiyonunda sistemi hızla dengeye gelmiştir. Deneysel verilere bakıldığında adsorpsiyon süreci hızla gerçekleştiğinden reaksiyon hız sabiti dengesiz olsa da K_F sabiti ve n değeri sırasıyla adsorpsiyon hızına ve şiddetine bağlı olarak azalmakta ve artmaktadır. Adsorpsiyon olayı çalışılan 3 sıcaklıkta da (293, 308, 323 K) endotermik olarak gerçekleşmektedir. Çözeltilen polimer yüzeyine adsorpsiyon gerçekleştiğinden katı yüzeyindeki ΔS değeri artmaktadır.

4.1.4.4. SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

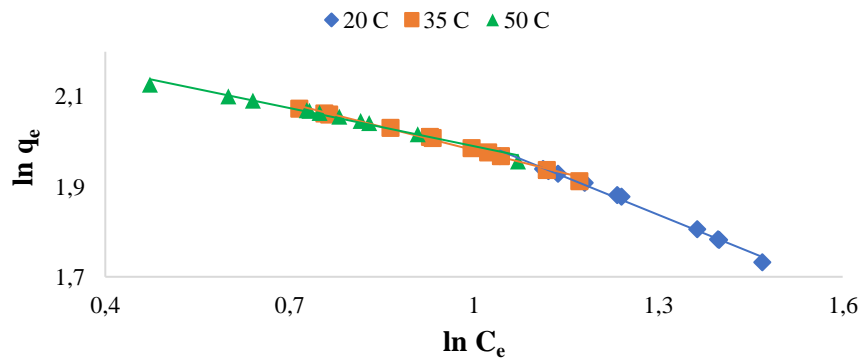
MS03 kodlu polimer için SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalarda uygulanan deney koşulları ve hesaplamalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibidir (çözelti pH: 3,30, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,01 g). Çalışma sonunda Şekil 4.34.-4.36.'da verilen grafikler çizilmiş olup MS03 kodlu polimerin SY boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunda yalancı-ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izotermi hâkim olduğu görülmüştür. Adsorpsiyona ait reaksiyon hız sabitleri, izoterm sabitleri ve termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 4.14.-4.16.'da verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermine uymayan grafikler Ek Açıklama-A: Şekil A.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.34. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.14. MS03 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

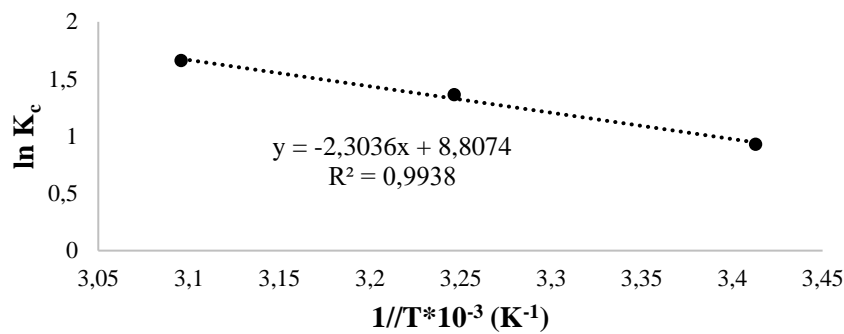
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,139x + 1,2003	0,9922	0,139	1,61x10 ⁻²
35	y = 0,1246x + 0,8661	0,9995	0,1246	1,79x10 ⁻²
50	y = 0,1201x + 0,6508	0,9988	0,1201	2,21x10 ⁻²



Şekil 4.35. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.15. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	$y = -0,5537x + 2,5576$	0,9932	12,90	-1,806
35	$y = -0,3464x + 2,3277$	0,9917	10,25	-2,8868
50	$y = -0,2823x + 2,2724$	0,9911	9,70	-3,5423



Şekil 4.36. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

Çizelge 4.16. MS03 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	2,53	0,9296	-2265	19152	73,22
308	3,25	3,90	1,3614	-3486		
323	3,10	5,25	1,6582	-4453		

Adsorpsiyon olayı oda sıcaklığı da dahil olmak üzere çalışılan üç farklı sıcaklık (293, 308, 323 K) içinde istemli bir süreçtir. ΔH değerinin oldukça pozitif bir değer aldığı görülmektedir. Bu sonuç ise adsorpsiyon sürecinin endotermik bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesi olmuştur.

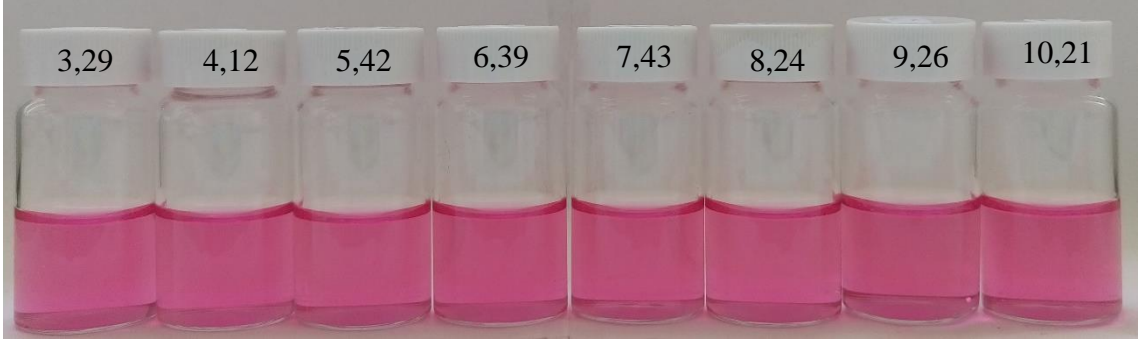
4.2. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-GMA) Kopolimerinin (MS06) Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS06 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

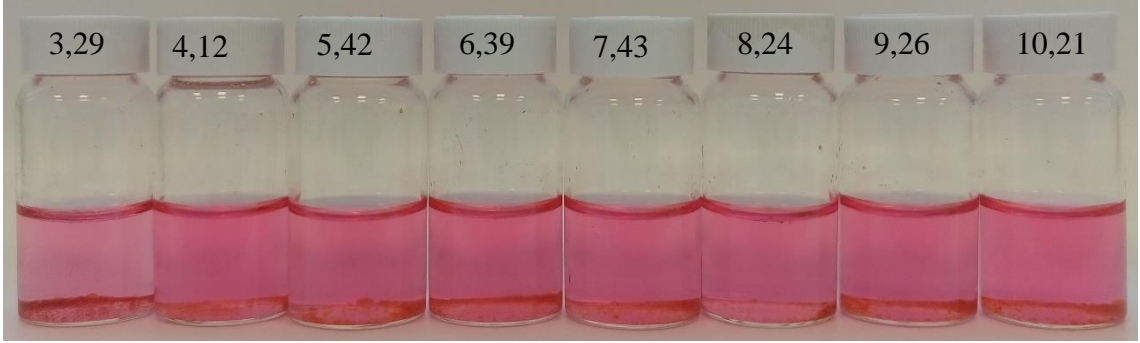
Sentezlediğimiz MS06 kodlu polimer için yapılan çalışmada boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri Çizelge 4.17.'de verilen değerlere ayarlanmıştır. pH değeri 3 ila 11 arasında değişen 10 mg/L derişiminde 10 ml boyarmadde çözeltileri hazırlanıp (Şekil 4.37., 4.39., 4.41. ve 4.43.) üzerlerine havanda öğütülen 0,025 g polimer eklenmiştir. Boyarmadde ve polimer oda sıcaklığında, döner karıştırıcıda (roller) etkileşime bırakılmıştır. 24 saat sonunda Şekil 4.38., 4.40., 4.42. ve 4.44.'te görseli verilen numuneler için çözelti fazından örnekler alınarak UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir.

Çizelge 4.17. MS06 polimerinin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.

Boyarmadde	pH							
	3,29	4,12	5,42	6,39	7,43	8,24	9,26	10,21
AR	3,29	4,12	5,42	6,39	7,43	8,24	9,26	10,21
DR81	3,33	4,39	5,42	6,42	7,22	8,06	9,22	10,19
MO	3,33	4,31	5,26	6,50	7,42	8,42	9,39	10,29
SY	3,36	4,37	5,35	6,32	7,08	8,03	9,15	10,39



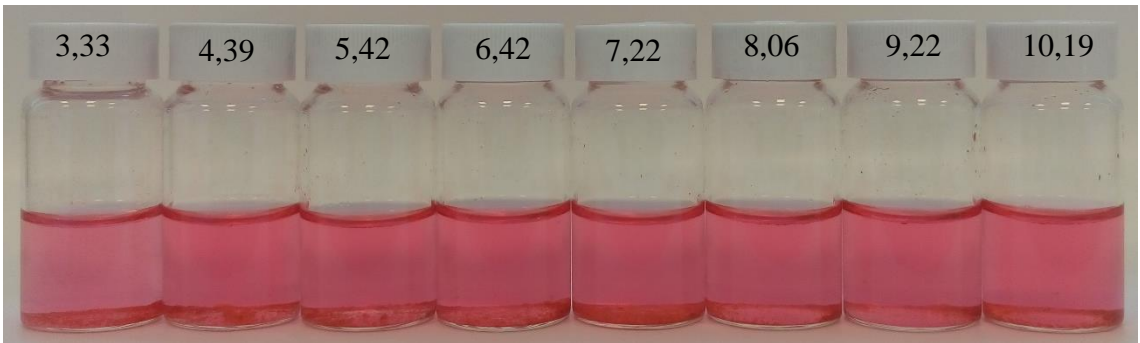
Şekil 4.37. Farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



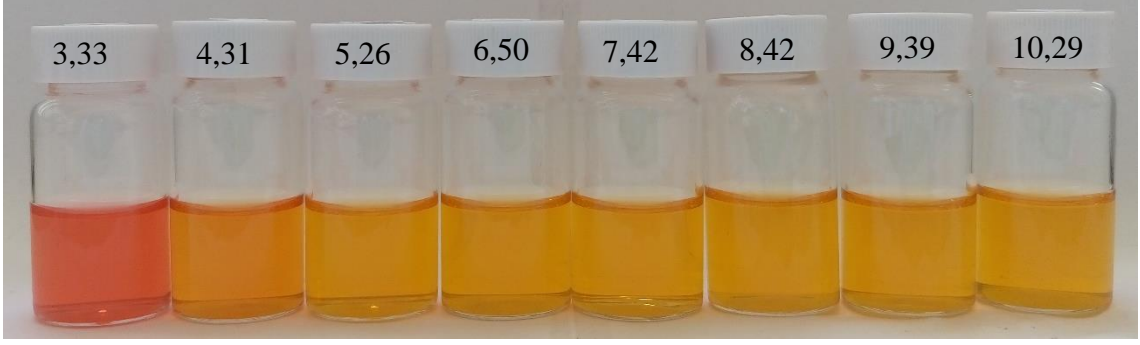
Şekil 4.38. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



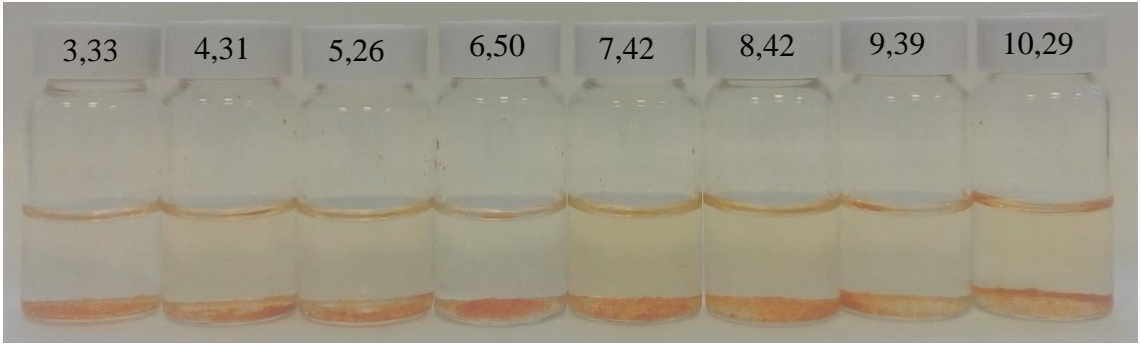
Şekil 4.39 Farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



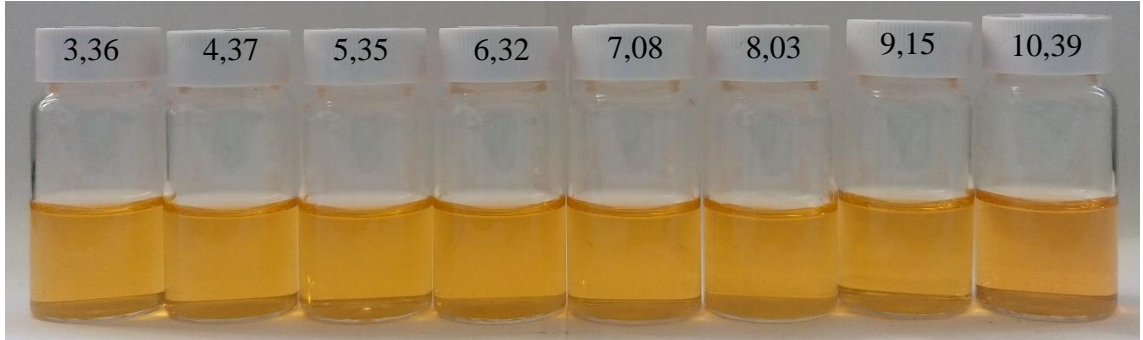
Şekil 4.40. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



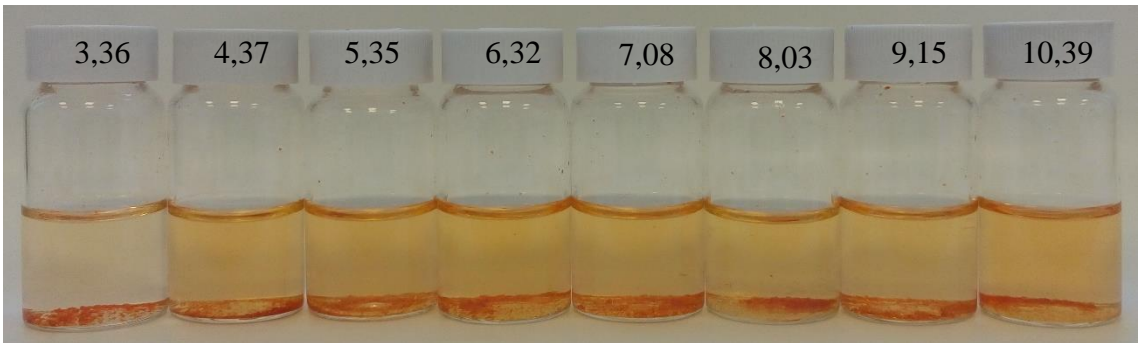
Şekil 4.41. Farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.42. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.43. Farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.44. MS06 polimeri ve farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

UV-vis spektrofotometresi analizi sonucunda elde edilen veriler yardımı ile maksimum giderim yüzdesinin (% w) gözleendiği pH değerleri Denklem 2.2 kullanılarak belirlenmiş olup, analiz sonundaki giderim yüzdelerini gösteren sonuçlar ise Çizelge 4.18.'de belirtilmiştir. Veriler ile çizilen pH-q (mg/g) ve pH-%w grafikleri Ek Açıklama-B: Şekil B.1.'de verilmiştir.

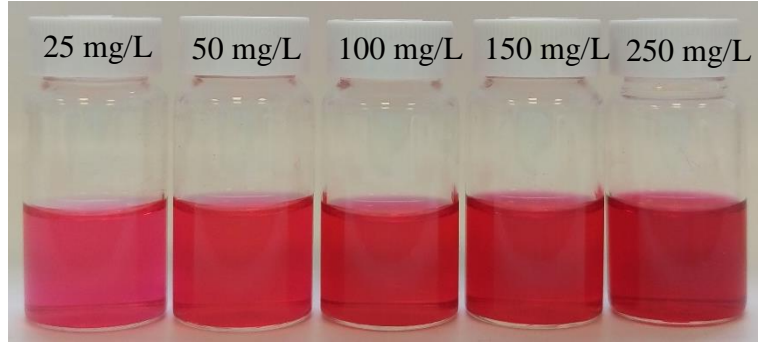
Çizelge 4.18. MS06 polimeri ve 10 mg/L AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

AR		DR81		MO		SY	
pH	% w	pH	% w	pH	% w	pH	% w
3,29	43,8	3,33	40,7	3,33	98,8	3,36	77,5
4,12	11,3	4,39	14,4	4,31	94,5	4,37	50,1
5,42	12,8	5,42	15,0	5,26	94,8	5,35	47,9
6,39	10,5	6,42	12,1	6,50	97,5	6,32	43,5
7,43	12,1	7,22	13,4	7,42	92,4	7,08	49,4
8,24	16,4	8,06	15,2	8,42	93,9	8,03	50,5
9,26	11,4	9,22	13,2	9,39	95,7	9,15	53,8
10,21	8,8	10,19	10,5	10,29	93,5	10,39	46,2

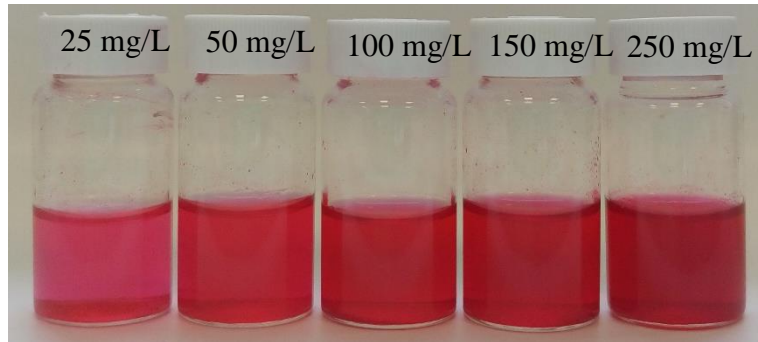
Yapılan hesaplamalar sonucunda, MS06 kodlu polimer, AR ve DR81 boyarmaddelerinin gideriminde pek etkili olmazken (pH 3 değerinde yaklaşık %40 giderim), SY boyarmaddesi için asidik pH değerinde yüksek giderim yüzdesine, MO boyarmaddesi için ise her pH değerinde yaklaşık %100' e yakın giderim yüzdelerine sahip oldukları görülmüştür. Bunun nedeni Bölüm 4.1.1.'de bahsedildiği üzere boyarmadde moleküllerinin kimyasal yapılarındaki sterik engellemelerden kaynaklandığı rahatlıkla söylenebilir. SY boyarmaddesi, bahsedilen diğer iki boyarmaddeye göre daha küçük moleküler yapıya sahip olduğundan boyarmadde-polimer etkileşimi ile adsorpsiyonda nispeten daha iyi sonuçlar vermiştir. MS06 kodlu polimer için daha sonraki çalışmalarda AR, DR81 ve SY boyarmaddeleri ile çözelti pH değeri 3 civarı, MO boyarmaddesinin ise çözündüğü pH değerinde (pH 6,50) çalışılmasına karar verilmiştir.

4.2.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS06 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

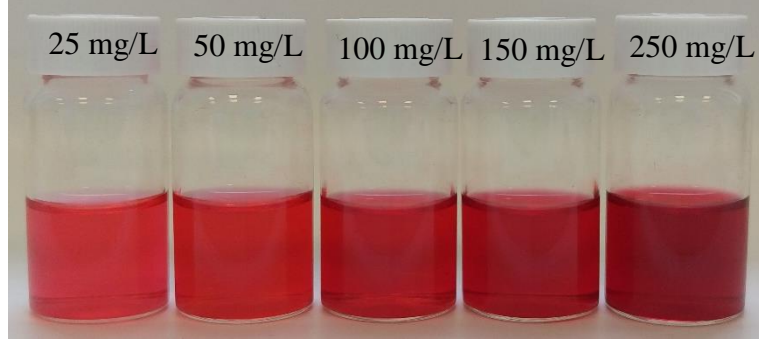
MS06 kodlu polimerin yüksek giderim sağlayabildiği boyarmadde derişimini belirlemek için boyarmadde çözelti derişimleri 25; 50; 100; 150 ve 250 mg/L olacak şekilde (10 ml AR, DR81 ve SY boyarmaddeleri için pH 3 civarı, MO boyarmaddesi için ise çözündüğü pH değeri 6,50'de) hazırlanmıştır (Şekil 4.45., 4.47., 4.49. ve 4.51.). Öğütölmüş olan polimerden 0,025 g çözeltilere eklenip oda sıcaklığında, 24 saat döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. Bu süre sonunda içlerinde polimer bulunan çözeltilerin fotoğrafları çekilmiş (Şekil 4.46., 4.48., 4.50. ve 4.52.) ve boyarmadde çözeltileri son derişimleri belirlemek için UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Analiz sonucunda maksimum giderim gözlenen boyarmadde derişimi belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.19.'da sunulmuştur. Elde edilen veriler ile çizilen C_i (ppm)- q (mg/g) ve C_i (ppm)-%w grafikleri Ek Açıklama-B: Şekil B.2.'de verilmiştir.



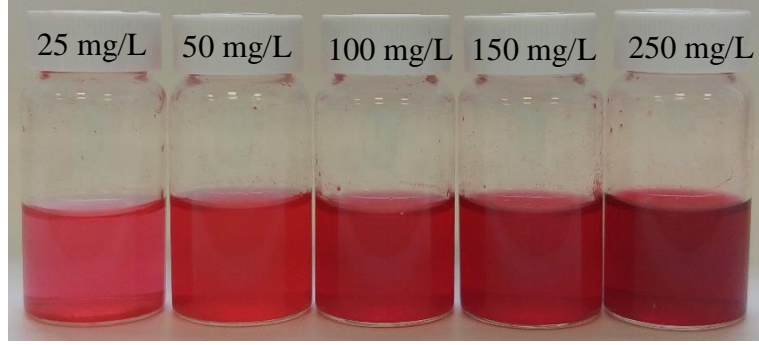
Şekil 4.45. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



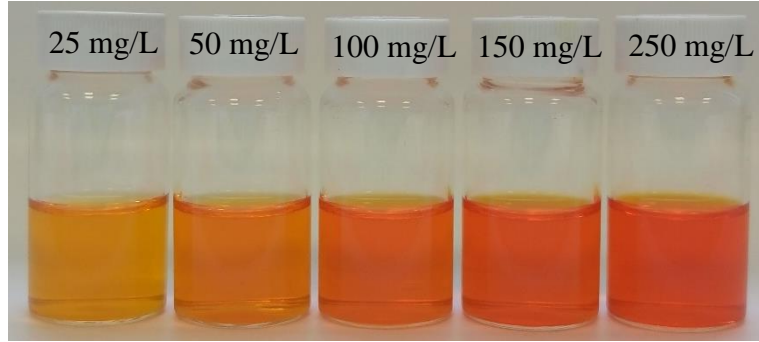
Şekil 4.46. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



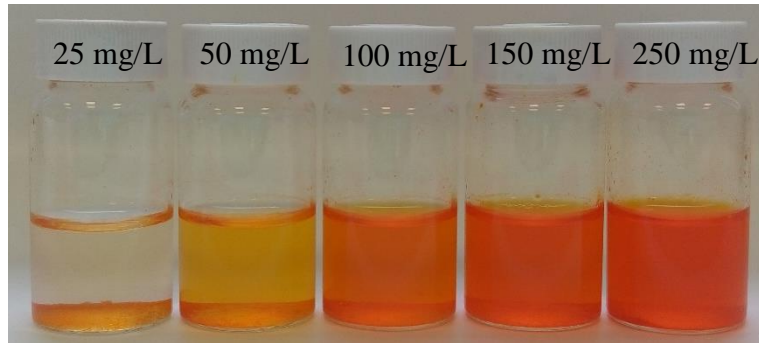
Şekil 4.47. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



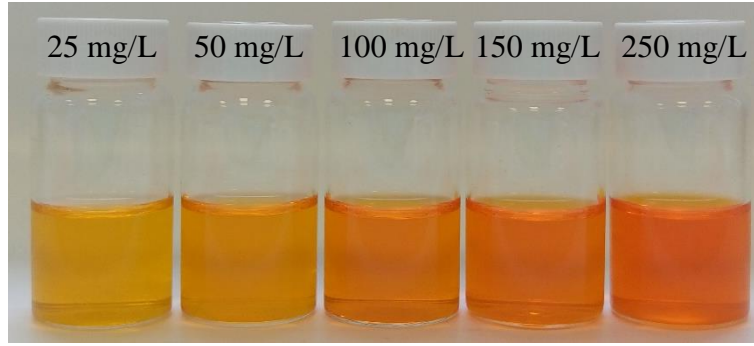
Şekil 4.48. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



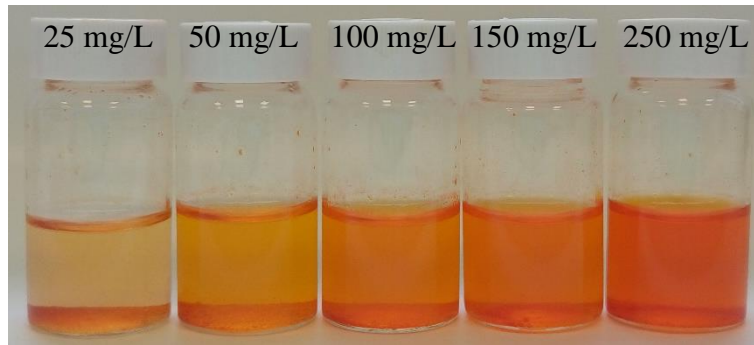
Şekil 4.49. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.50. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.51. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.52. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

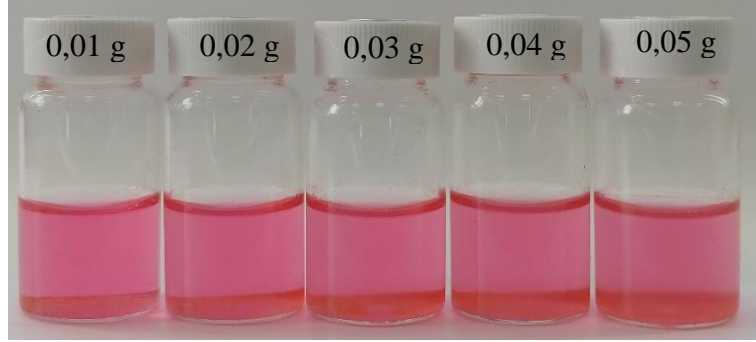
Çizelge 4.19. MS06 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri (% w).

Boyarmadde derişimi (mg/L)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
25	26,8	39,9	96,4	77,6
50	14,7	19,0	84,2	40,2
100	10,8	18,4	43,5	25,8
150	4,9	10,7	30,9	13,0
250	4,6	10,1	25,6	13,4

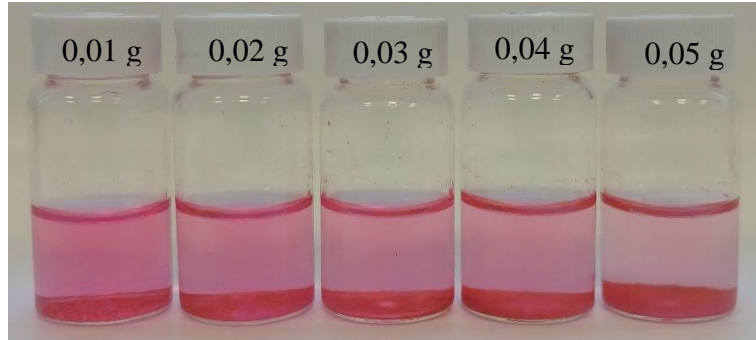
Polimer ve boyarmadde karışımları UV-vis spektrofotometresinde analiz edilirken yine doğru ölçüm olması açısından seyreltme faktörü kullanıp gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar AR ve DR81 boyarmaddeleri için düşük derişimlerde polimer miktarının arttırılmasıyla giderim yüzdesinin artacağını, SY boyarmaddesinin 25 mg/L derişimindeki boyarmaddenin büyük bir çoğunluğunu adsorpladığını ve MO boyarmaddesinin ise 50 mg/L' ye kadar yüksek giderim sağladığını göstermiştir. Tüm boyarmaddeler için aynı miktarda polimer kullanıldığında 25 mg/L boyarmadde derişiminde yüksek giderim yüzdesine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.19.).

4.2.3. MS06 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

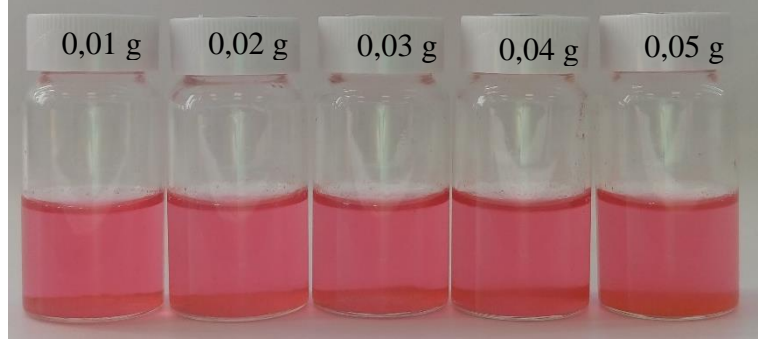
MS06 kodlu polimerin en etkin adsorpsiyon gösterdiği miktarı belirlemek için 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 g polimer numuneleri ayrı ayrı şişelere tartılarak herbirinin üzerine 10 mg/L derişimde hazırlanan 10'ar mL boyarmadde çözeltileri (AR, DR81 ve SY boyarmaddelerinin çözeltileri pH değerleri 3 civarı, MO boyarmaddesi çözündüğü pH değeri 6,50'de) eklenmiştir (Şekil 4.53., 4.55., 4.57. ve 4.59.). Oda sıcaklığında, döner karıştırıcıda etkileşime bırakılan boyarmadde ve polimer karışımları 24 saat sonunda karıştırıcıdan alınarak UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Bu süre sonunda polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin fotoğrafları (Şekil 4.54., 4.56., 4.58. ve 4.60.) çekilmiştir. Deney sonunda çalışılabilecek minimum polimer miktarlarını gösteren sonuçlar ise Çizelge 4.20.'de verilmiştir. Deneye ait m (g/L)-q (mg/g) ve m (g/L)-%w grafikleri Ek Açıklama-B: Şekil B.3.'te verilmiştir.



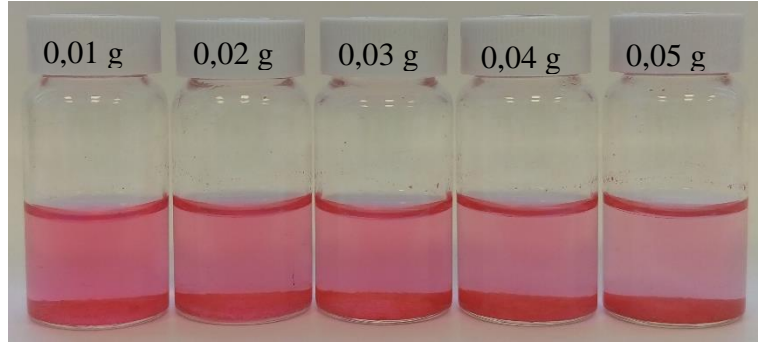
Şekil 4.53. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



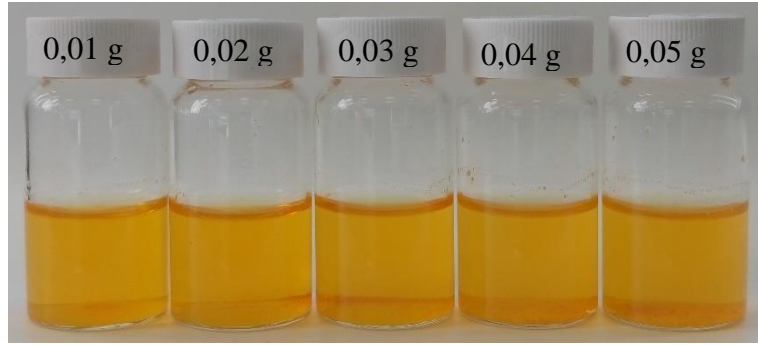
Şekil 4.54. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



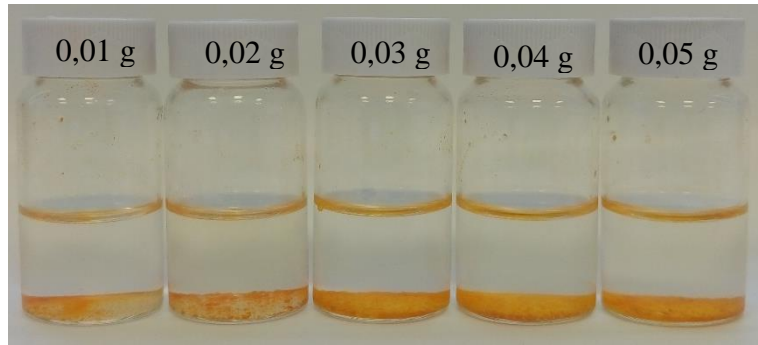
Şekil 4.55. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



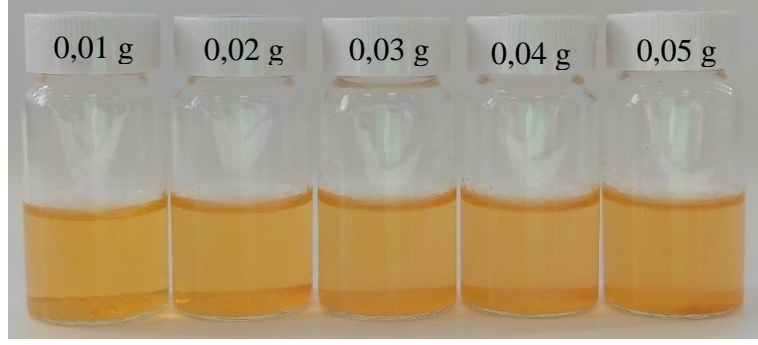
Şekil 4.56. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



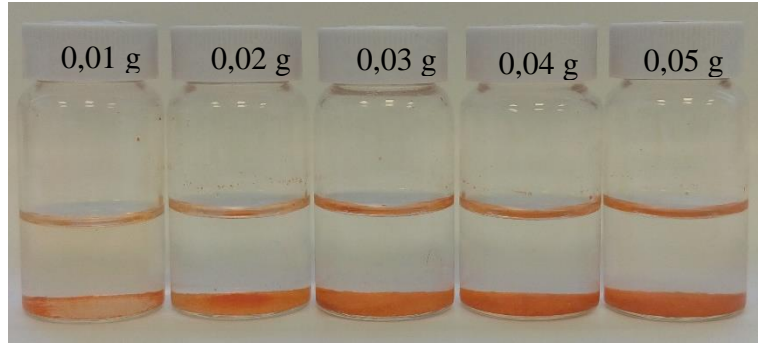
Şekil 4.57. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.58. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.59. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.60. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.20. Farklı miktarlarda MS06 kodlu polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

Polimer miktarı (g)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
0,01	36,7	33,4	97,2	89,7
0,02	44,9	40,2	94,3	97,3
0,03	48,6	38,5	98,4	93,4
0,04	47,7	47,9	94,4	93,3
0,05	63,0	55,3	93,9	87,1

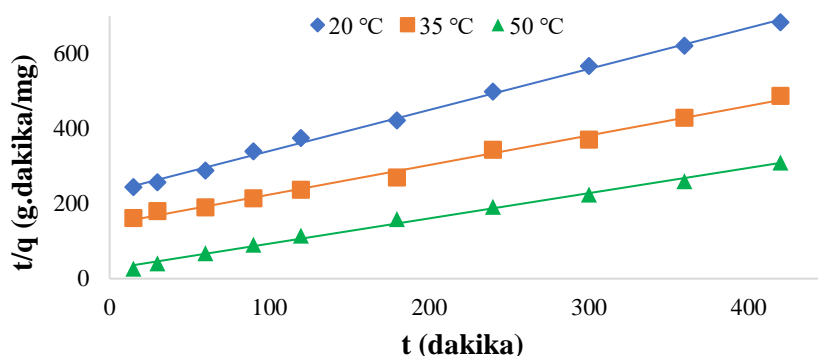
Çizelge 4.20. değerlendirildiğinde, uygun polimer miktarının belirlenmesi çalışmasının sonunda AR ve DR81 boyarmaddeleri için çok fazla adsorpsiyon gözlenmemesine rağmen polimer miktarının artmasıyla boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı görülmüştür. Daha önce de söylendiği gibi bu boyarmaddelerin molekül formülleri kimyasal açıdan büyük ve karmaşık olduğu için boyarmadde adsorpsiyonu kullanılan diğer iki boyarmaddeye göre (MO ve SY) daha zor olmaktadır. Bunların yanı sıra MO ve SY boyarmaddelerinde ise 0,01 g polimer içeren karışımlarda dahi yüksek giderim yüzdesi sağlanmıştır.

4.2.4. MS06 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları

4.2.4.1. AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi için adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınca derece kinetik izlediğini, uyduğu izoterm modelini ve bu adsorpsiyon reaksiyonunda termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla; farklı sıcaklıklarda (20 °C, 35 °C ve 50 °C) uygulanan deneyler ve gerekli hesaplamalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (çözelti pH değeri: 3,39, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,05 g). Ölçülen absorbands değerleri ve gerekli denklemler kullanılarak belirtilen parametreler hesaplanmıştır.

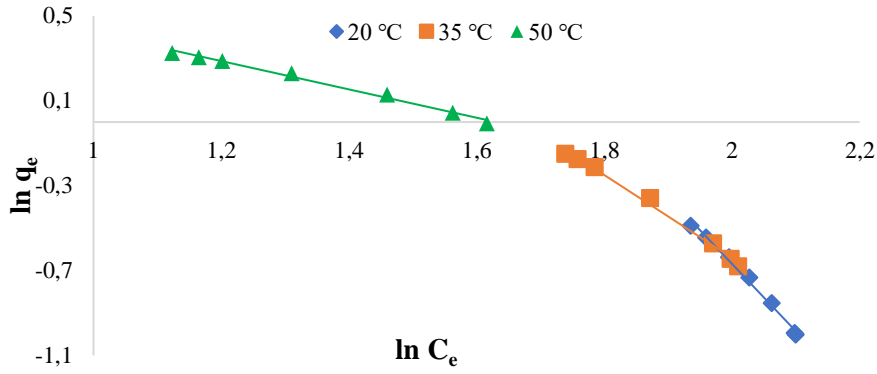
Adsorpsiyonun uyduğu kinetik modeli belirlemek amacıyla deneysel verilerle çizilen grafikler adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik denkleme ve Freundlich izotermine daha iyi uyum gösterdiği ($R^2 > 0,99$) daha belirlenmiştir (Şekil 4.61.-4.63.). Yine adsorpsiyona ait K_F , n ve termodinamik parametreler hesaplanıp sonuçlar Çizelge 4.21.-4.23.'te sunulmuştur. Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-B: Şekil B.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.61. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.21. MS06 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

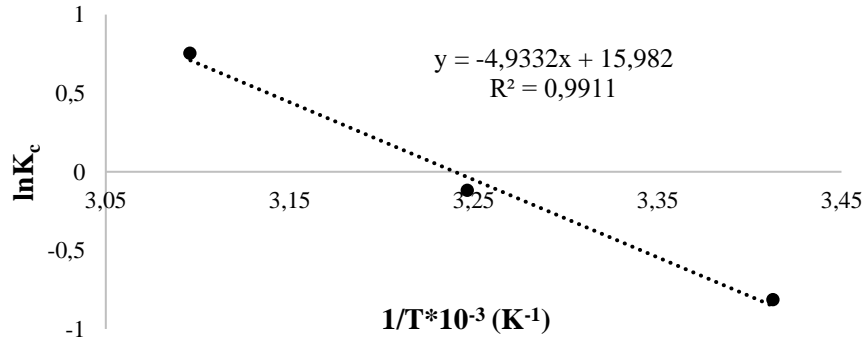
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R^2	$1/q_e$ (g/mg)	k_2 (g/mg.dk)
20	$y = 1,1154x + 222,16$	0,9974	1,1154	$5,60 \times 10^{-3}$
35	$y = 0,7229x + 153,48$	0,9929	0,7229	$3,40 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,6545x + 27,397$	0,9948	0,6545	$1,56 \times 10^{-2}$



Şekil 4.62. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.22. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	$y = -3,1731x + 5,6775$	0,9917	292,22	-0,3151
35	$y = -1,9515x + 3,2629$	0,9934	26,12	-0,5124
50	$y = -0,668x + 1,0892$	0,9909	2,97	-1,4970



Şekil 4.63. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

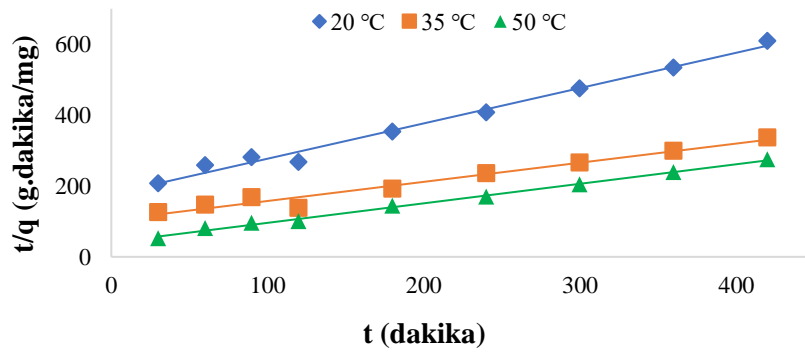
Çizelge 4.23. MS06 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,44	-0,8142	1983	41,00	132,87
308	3,25	0,89	-0,1201	307		
323	3,09	2,12	0,7538	-2024		

Hesaplanan veriler incelendiğinde sıcaklık arttıkça reaksiyon hız sabitinin, dolayısıyla adsorpsiyon şiddetinin (n) arttığı görülmüştür. Reaksiyonun çalışılan en yüksek sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleştiği, katı yüzeyinde entropini arttığı belirlenmiştir. Pozitif ΔH değeri de adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu desteklemektedir.

4.2.4.2. DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

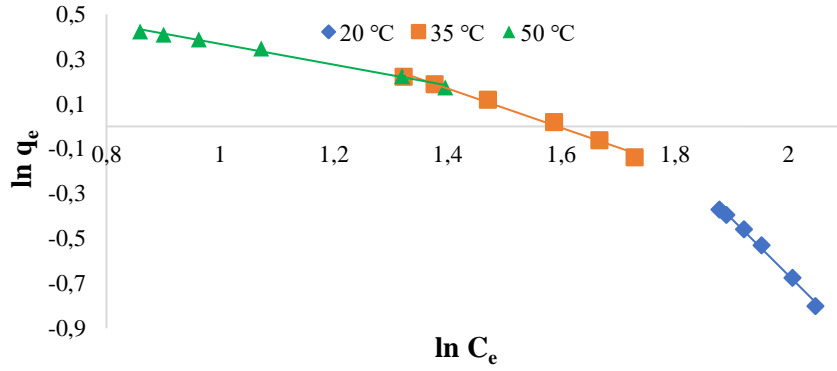
MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyonundaki deneysel çalışmalar (adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınıcı derece kinetik izlediğini, uyduğu izoterm modeli ve reaksiyonundaki termodinamik parametreler) Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (çözelti pH değeri: 3,34, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,05g). Yine polimere ait adsorpsiyon kinetiği, izoterm modeli grafikleri çizilip, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyon reaksiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik izlediği, izoterm modelinin Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir. Deneye ait grafikler Şekil 4.64.-4.66.'da, bu grafikler yardımıyla hesaplanan sabitler ve termodinamik parametreler ise Çizelge 4.24.-4.26.'da, deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-B: Şekil B.5.'te verilmiştir.



Şekil 4.64. MS06 kodlu polimerinin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.24. MS06 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

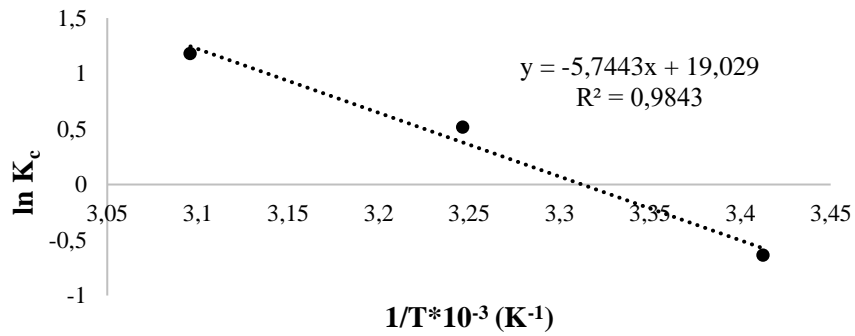
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,9817x + 183,3	0,9947	0,9817	5,26x10 ⁻³
35	y = 0,5144x + 115,76	0,9963	0,5144	1,70x10 ⁻³
50	y = 0,5445x + 43,479	0,9965	0,5445	6,82x10 ⁻³



Şekil 4.65. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.25. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -2,5212x + 4,3801	0,9937	78,85	-0,3966
35	y = -0,8752x + 1,3948	0,9902	4,03	-1,1426
50	y = -0,4622x + 0,8301	0,9929	2,29	-2,1636



Şekil 4.66. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

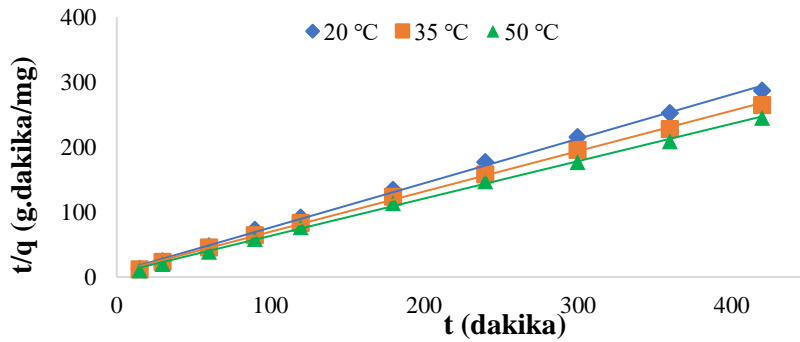
Çizelge 4.26. MS06 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,53	-0,6367	1551	47,76	158,21
308	3,25	1,66	0,5066	-1297		
323	3,09	3,24	1,1747	-3155		

DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyon verileri incelendiğinde sıcaklıkla k_2 hız sabiti ve n değerinin arttığı; K_F sabitinin ise azaldığı gözlenmiştir. Pozitif entalpi ve entropi değişimi değerleri sırasıyla adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğunu ve katı yüzeyinde entropinin arttığını göstermektedir.

4.2.4.3. MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

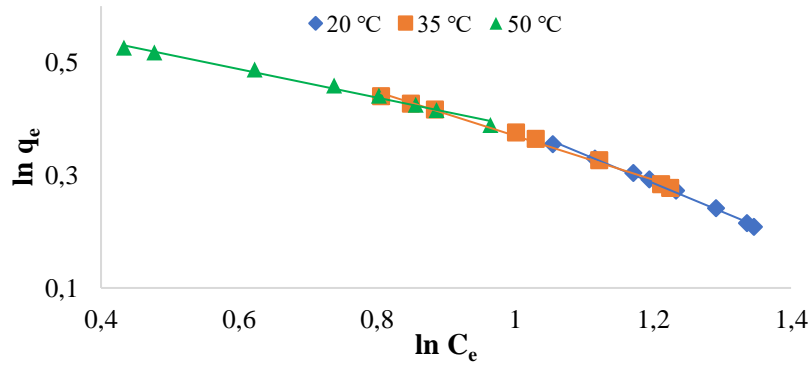
MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatılan deney yöntemi ile yapılmıştır (çözelti pH değeri: 6,51, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,05g). Burada belirtilen grafikler çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. MS06 kodlu polimer ve MO boyarmaddesine ait grafikler Şekil 4.67.-4.69.'da verilmiştir. Buradan adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik denkleme, izotermine ise Freundlich izotermine uyum gösterdiği belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki denge sabitinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen 1/T-ln K_c grafiği yardımıyla da MS06 kodlu polimer ve MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Deneye ait reaksiyon hız sabitleri, Freundlich sabitleri ve termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 4.27.-4.29.'da, deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-B: Şekil B.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.67. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.27. MS06 kodlu polimerinin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

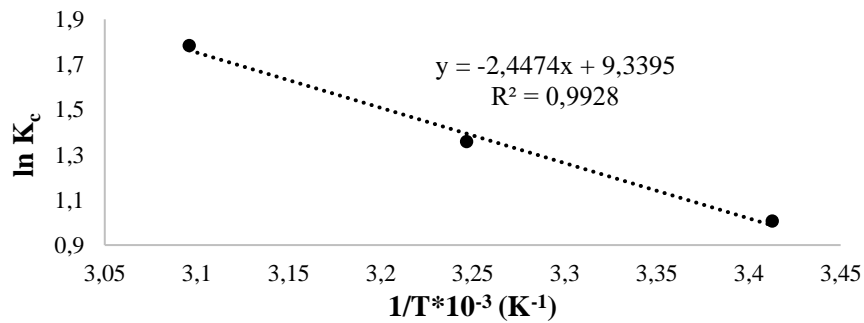
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,6818x + 7,8137	0,9979	0,6818	5,95x10 ⁻²
35	y = 0,6197x + 7,5561	0,9989	0,6197	5,08x10 ⁻²
50	y = 0,5739x + 5,8652	0,9987	0,5739	5,62x10 ⁻²



Şekil 4.68. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.28. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,5082x + 0,8959	0,9959	2,4495	-1,9677
35	y = -0,3896x + 0,7595	0,9939	2,1372	-2,5667
50	y = -0,2525x + 0,6397	0,9918	1,8959	-3,9604



Şekil 4.69. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

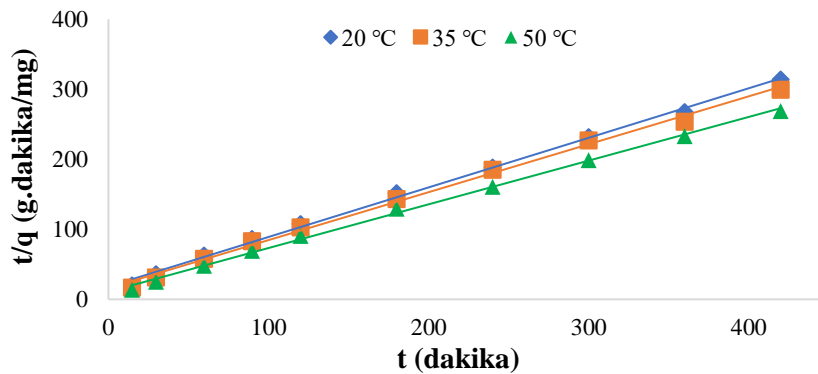
Çizelge 4.29. MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	2,73	1,0048	-2448	20,35	77,65
308	3,25	3,89	1,3553	-3471		
323	3,09	5,94	1,7825	-4787		

MS06 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyon sürecinde tüm sıcaklıklarda ΔG değerinin negatif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve pozitif ΔH değeriyle de endotermik olduğu görülmüştür. K_F ve n değerlerinde belirgin bir fark olmamakla birlikte yine sıcaklıkla ilişkili olarak belirtilen şekilde değişmektedir (Adsorpsiyon şiddetini simgeleyen n değerindeki negatif değer grafiğin eğiminden kaynaklanmaktadır).

4.2.4.4. SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

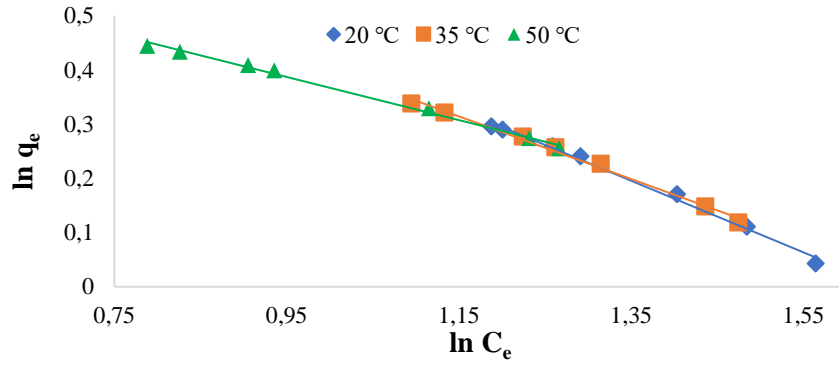
MS06 kodlu polimer için SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalarda uygulanan deney koşulları ve hesaplamalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibidir (çözelti pH değeri: 3,41, boyarmadde derişimi: 10 mg/L, boyarmadde çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı: 0,05 g). Çalışma sonunda Şekil 4.70.-4.72.'de verilen grafikler çizilmiş olup MS06 kodlu polimerin SY boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunda yalancı-ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izotermi hâkim olduğu görülmüştür. Adsorpsiyona ait reaksiyon hız sabitleri, izoterm sabitleri ve termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 4.30.-4.32.'de, deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-B: Şekil B.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.70. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.30. MS06 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

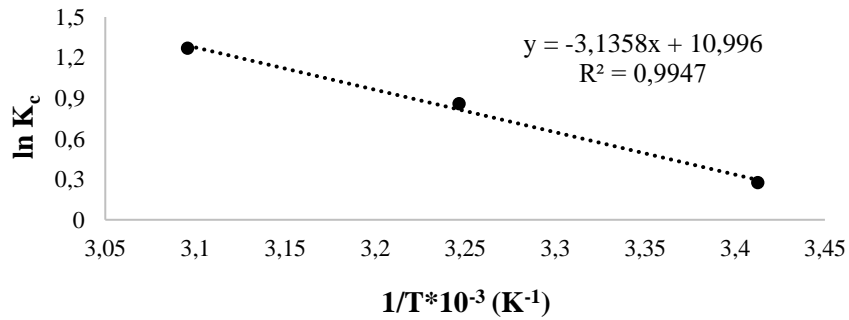
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,7078x + 18,25	0,9980	0,7078	2,74x10 ⁻²
35	y = 0,6843x + 16,126	0,9960	0,6843	2,90x10 ⁻²
50	y = 0,6239x + 10,851	0,9978	0,6239	3,59x10 ⁻²



Şekil 4.71. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.31. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,6607x + 1,0878	0,9933	2,9677	-1,5135
35	y = -0,5782x + 0,9796	0,9927	2,6634	-1,7295
50	y = -0,3981x + 0,7655	0,9941	2,1501	-2,5119



Şekil 4.72. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

Çizelge 4.32. MS06 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	1,31	0,2737	-667	26,07	91,42
308	3,25	2,36	0,8568	-2194		
323	3,10	3,54	1,2657	-3399		

SY boyarmaddesi adsorpsiyonunda elde edilen sayısal veriler incelendiğinde çalışılan 3 sıcaklık için de reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve endotermik bir süreç gözlenmektedir. Çözelti fazından polimer yüzeyine adsorbe olan boyarmadde molekülleri pozitif ΔS değeri ile sonuçlanmıştır. İstemli adsorpsiyon reaksiyonundan dolayı K_F ve n değerleri birbirine oldukça yakındır.

4.3. PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA Kopolimerinin (MS10) Adsorpsiyon Çalışmaları

MS10 kodlu PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA polimerinin adsorpsiyon çalışmaları bölüm 3.5.1.'de belirtilen 3 farklı parametre ile çalışılarak incelenmiştir. Deney koşulları değiştirilen adsorbanın her bir çalışma sonunda en iyi giderim sağladığı pH değeri, başlangıç boyarmadde derişimi ve çalışılabilir minimum polimer miktarı belirlenmiştir. MS10 polimerinin AR, DR81, MO ve SY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için kinetik çalışmalar yapılmış ve adsorpsiyonun uyduğu kinetik denklem, izoterm eğrisi ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

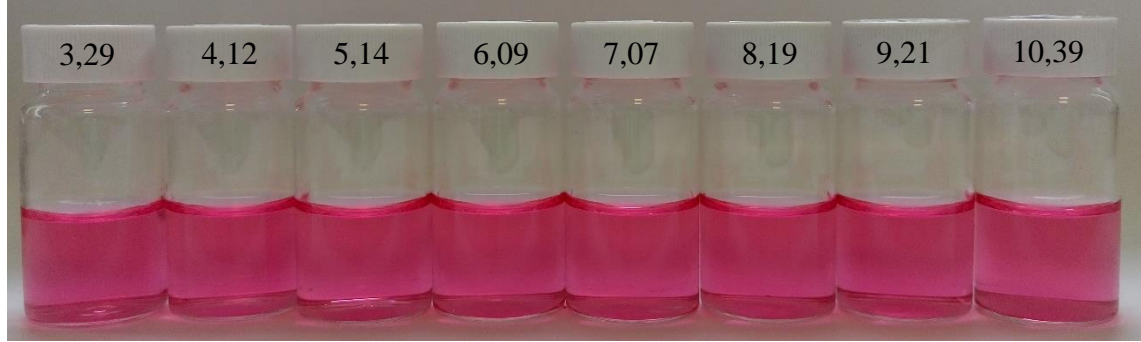
4.3.1. Boyarmadde Çözelti pH değeri değişiminin MS10 kodlu polimerinin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

MS10 kodlu polimer asidik pH değerlerinde çözünme, bazik pH değerlerinde çökme eğilimi göstermektedir. Bu nedenle kullanılan boyarmaddelerin çözelti pH değerleri Çizelge 4.33.'te verilen değerlere ayarlanmış olup, pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı pH değerlerine sahip 10 ml boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.73., 4.75., 4.77. ve 4.79.'da verilen boyarmadde çözeltilerine havanda iyice öğütülen MS10 polimeri 0,025 g tartılarak eklenmiştir ve oda sıcaklığında 24 saat etkileşime bırakılmıştır. Bu süre sonunda Şekil 4.74., 4.76., 4.78. ve 4.80.'de görseli verilen numuneler UV-vis spektrofotometresinde dalga boyu taraması ile analiz edilerek maksimum

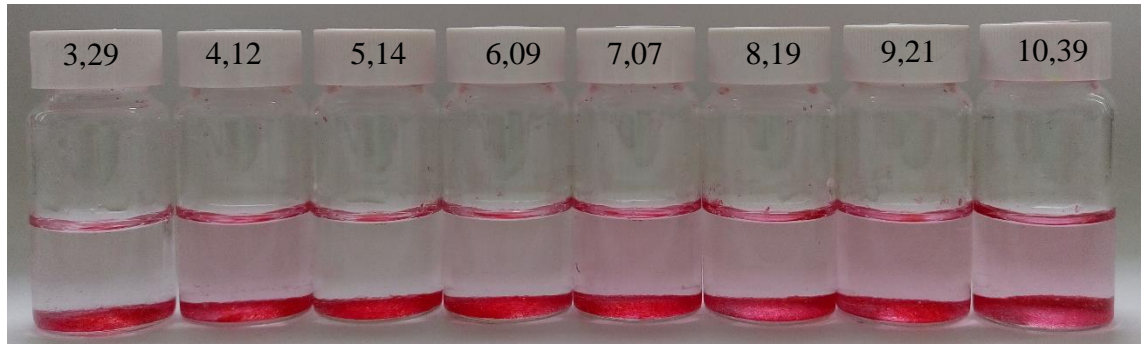
giderim sağlanan çözelti pH değeri belirlenmiştir. Tüm pH değerlerindeki giderim yüzdelerini gösteren değerler Çizelge 4.34'te belirtilmiştir. Deneye ait pH-q (mg/g) ve pH-%w grafikleri Ek Açıklama-C: Şekil C.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.33. MS10 kodlu polimerin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.

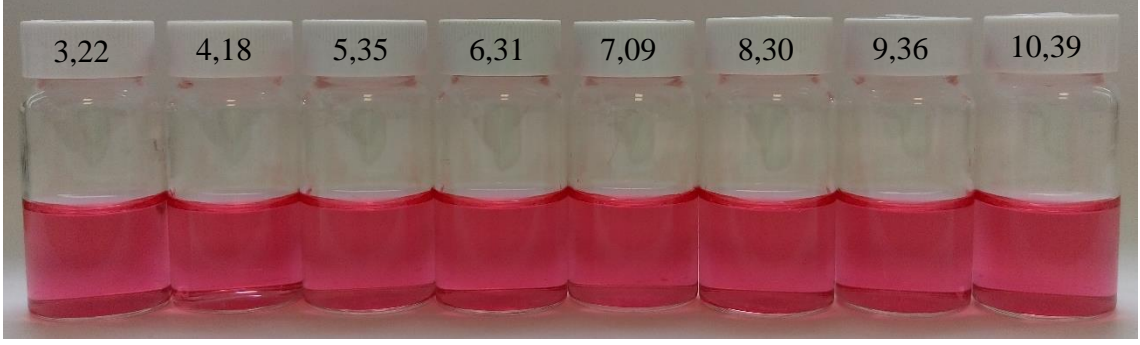
Boyarmadde	pH							
	AR	3,29	4,12	5,14	6,09	7,07	8,19	9,21
DR81	3,22	4,18	5,35	6,31	7,09	8,30	9,36	10,39
MO	3,17	4,23	5,13	6,09	7,20	8,27	9,11	10,20
SY	3,29	4,24	5,02	6,11	7,39	8,26	9,12	10,32



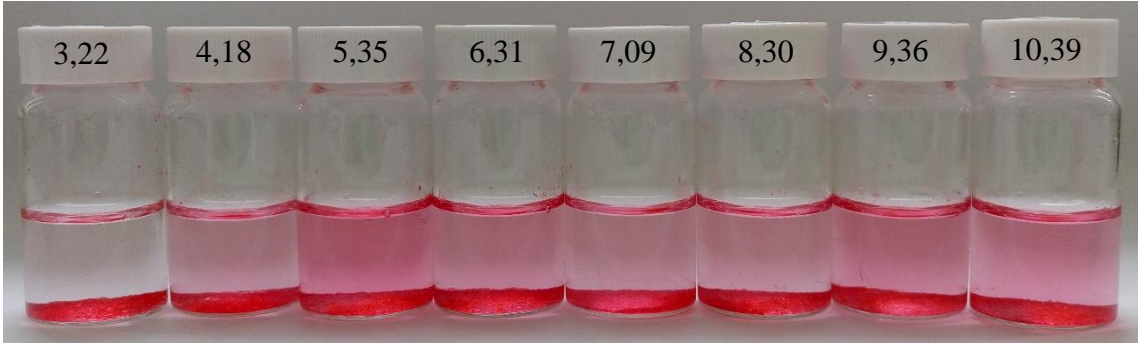
Şekil 4.73. Farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



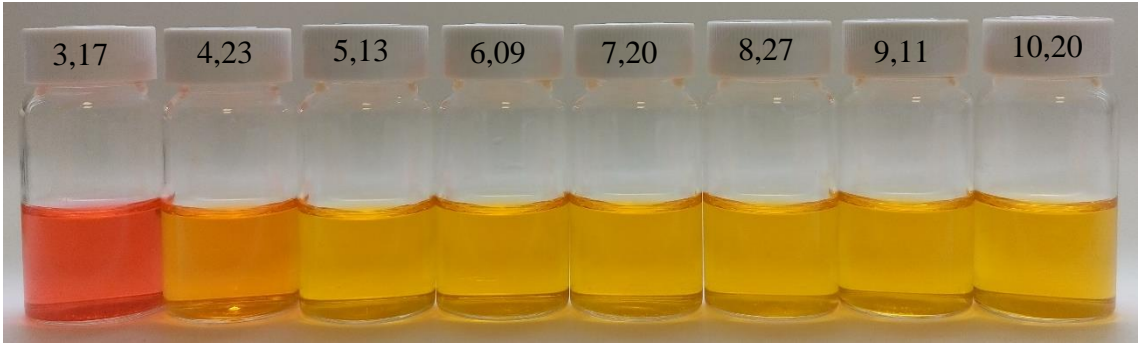
Şekil 4.74. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



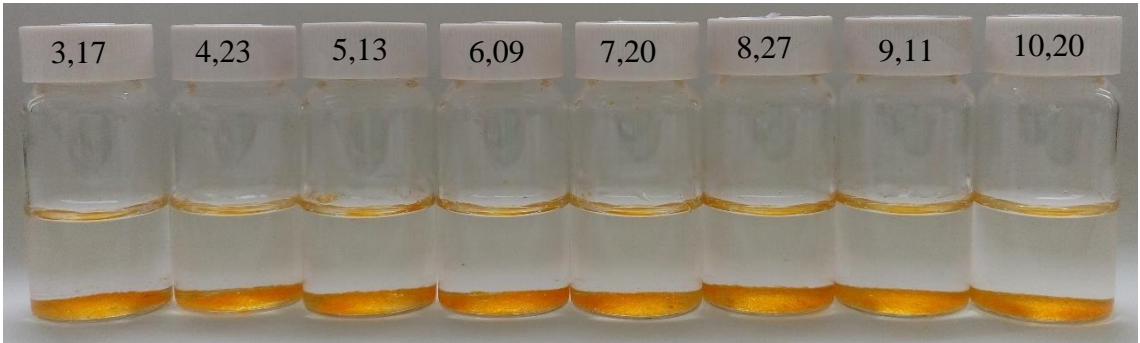
Şekil 4.75. Farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



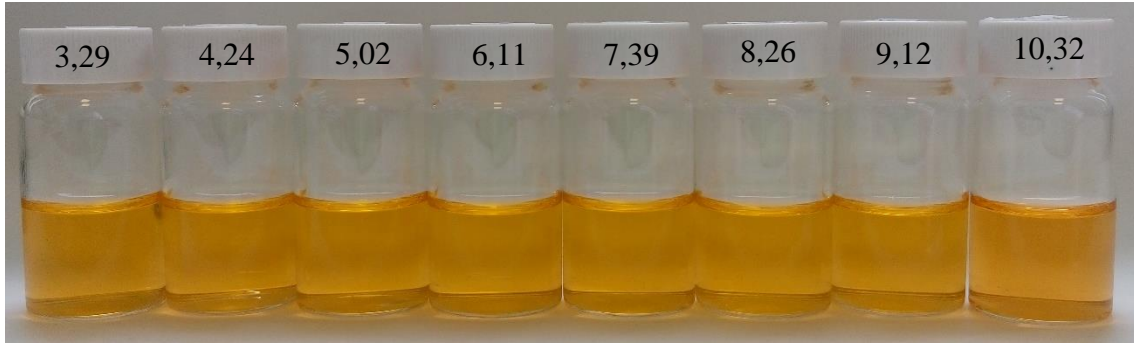
Şekil 4.76. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



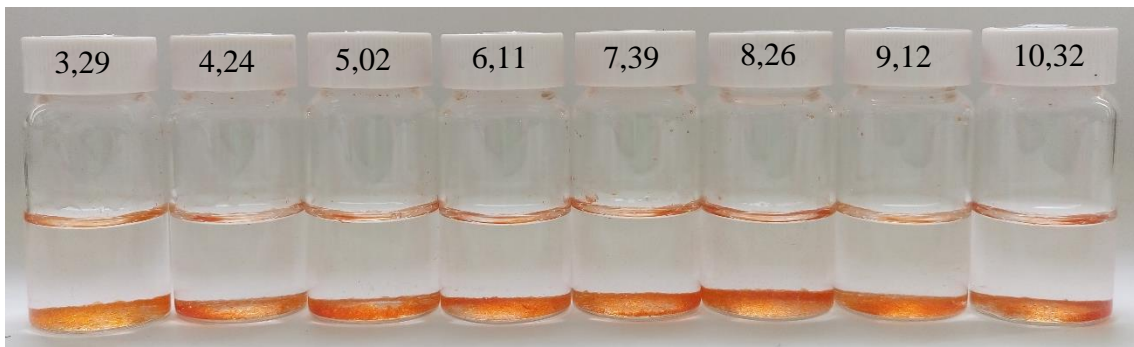
Şekil 4.77. Farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.78. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.79. Farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.80. MS10 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.34. MS10 kodlu polimer ve 10 mg/L derişimde hazırlanan AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

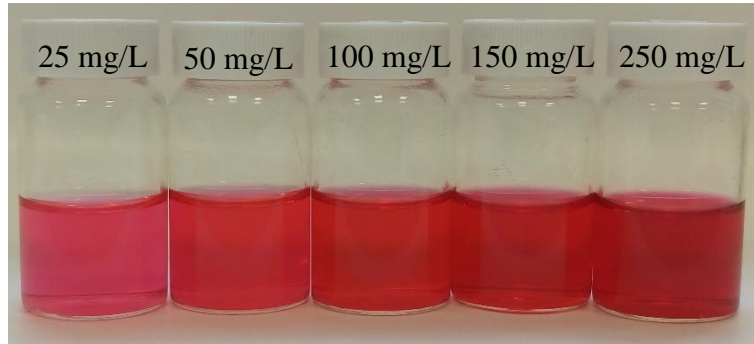
AR		DR81		MO		SY	
pH	% w	pH	% w	pH	% w	pH	% w
3,29	94,4	3,22	96,8	3,17	98,3	3,29	97,6
4,12	83,9	4,18	81,7	4,23	98,8	4,24	97,5
5,14	93,3	5,35	58,4	5,13	99,2	5,02	97,2
6,09	89,3	6,31	73,8	6,09	99,5	6,11	96,5
7,07	82,9	7,09	80,5	7,20	98,6	7,39	97,6
8,19	85,8	8,30	78,8	8,27	98,0	8,26	97,0
9,21	81,2	9,36	67,4	9,11	99,1	9,12	96,2
10,39	78,7	10,39	66,5	10,20	97,9	10,32	96,5

Çalışmanın sonunda elde edilen sonuçlar MS10 kodlu polimerin AR, MO ve SY boyarmaddelerinde hemen hemen her pH değerinde yüksek giderim sağladığını göstermiştir. DR81 boyarmaddesinde de giderim yüksek ölçüde sağlanmıştır. Fakat en iyi sonuçların boyarmadde polimer arasındaki elektrostatik etkileşimin en fazla olduğu asidik pH değerinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda DR81 boyarmaddesi

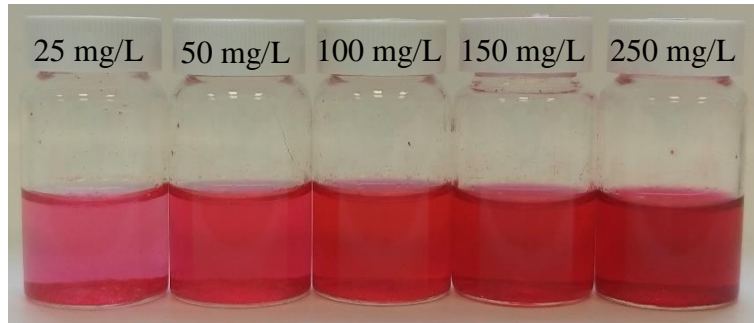
için asidik pH değerindeki çözeltileriyle; AR, MO ve SY boyarmaddeleri için ise çözüldüğü pH değerinde (pH 6,50 civarı) çalışılmasına karar verilmiştir.

4.3.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS10 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

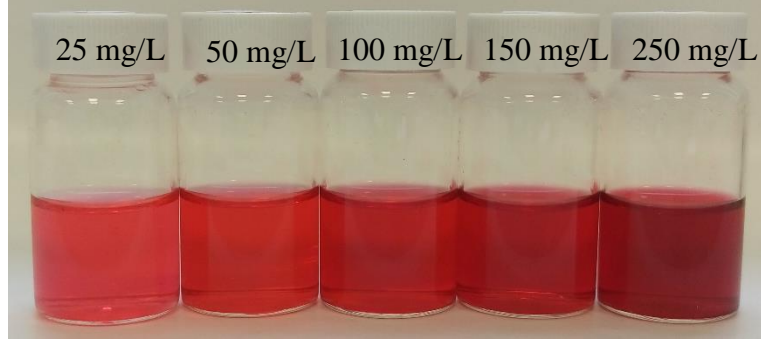
MS10 kodlu polimerin sabit polimer miktarı (0,025 g) kullanıldığında maksimum giderim sağlayabildiği boyarmadde derişimini belirlemek için Şekil 4.81., 4.83., 4.85. ve 4.87.'de görseli verilen 10'ar ml, derişimi 25; 50; 100; 150 ve 250 mg/L olacak şekilde boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır (DR81 boyarmaddesi için çözeltiler için pH değeri 3 civarı, AR, MO ve SY boyarmaddeleri için ise çözüldüğü pH değeri 6,50 civarında). Hazırlanan boyarmadde ve polimer karışımları oda sıcaklığında döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. 24 saat sonunda Şekil 4.82., 4.84., 4.86. ve 4.88.'de görseli verilen karışımların UV-vis spektrofotometresinde absorbansları ölçülüp MS10 kodlu polimerin maksimum boyarmadde giderimi sağladığı derişim belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.35.'te, deneye ait C_i (ppm)- q (mg/g) ve C_i (ppm)-% w grafikleri Ek Açıklama-C: Şekil C.2.'de verilmiştir.



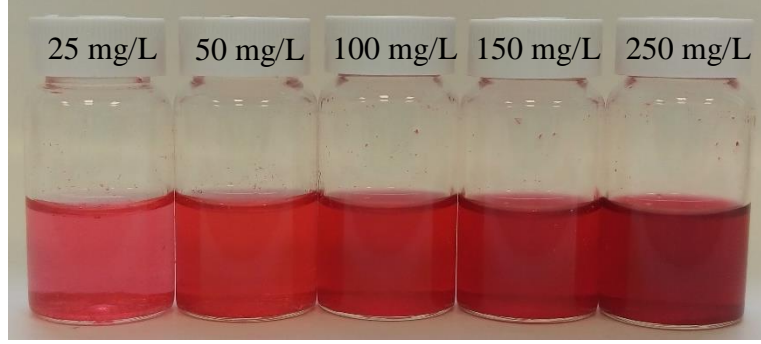
Şekil 4.81. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



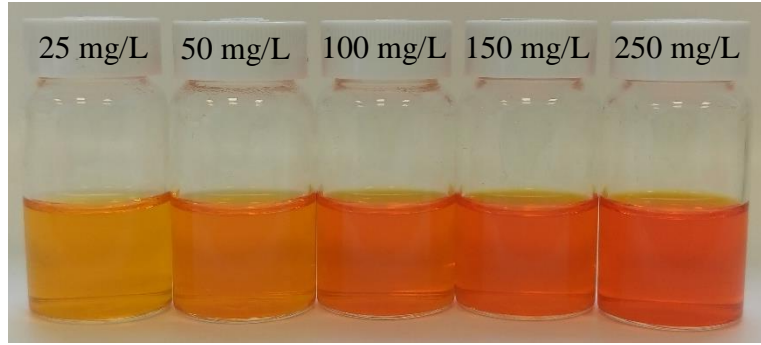
Şekil 4.82. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



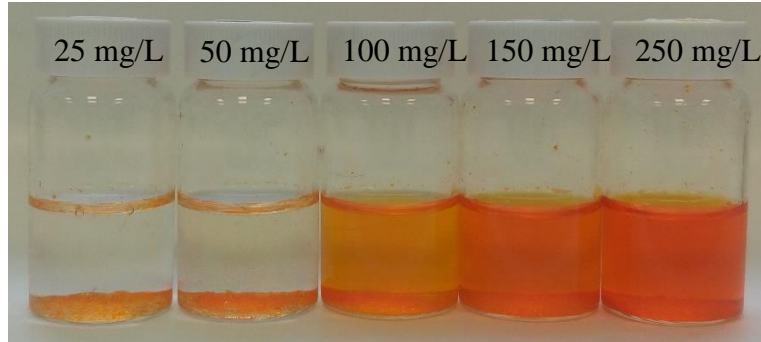
Şekil 4.83. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



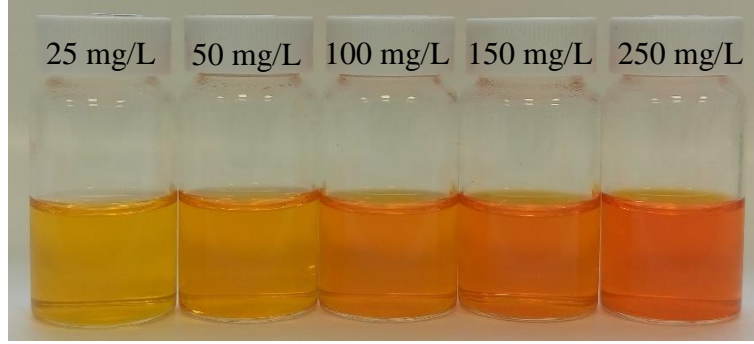
Şekil 4.84. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



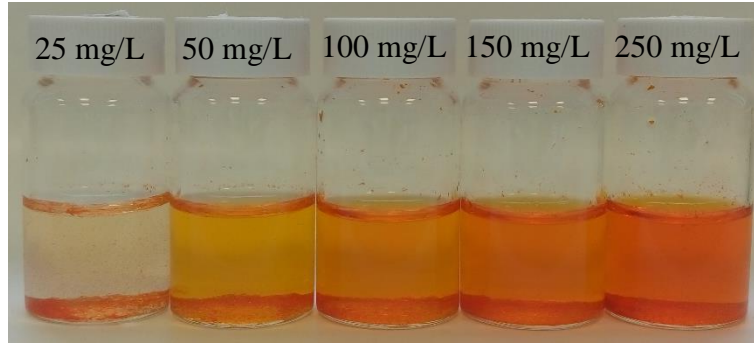
Şekil 4.85. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.86. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.87. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.88. MS10 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

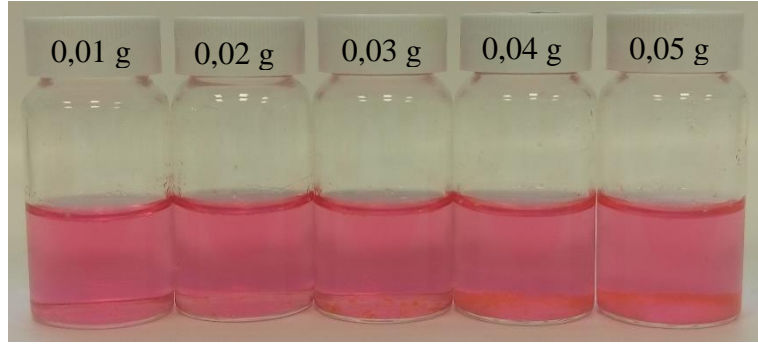
Çizelge 4.35. MS10 kodlu polimeri içeren farklı derişimlerde hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

Boyarmadde derişimi (mg/L)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
25	52,7	50,8	99,8	91,6
50	32,7	31,0	98,9	48,5
100	31,9	24,7	73,0	36,2
150	4,7	13,5	46,4	22,3
250	6,8	9,3	43,5	21,2

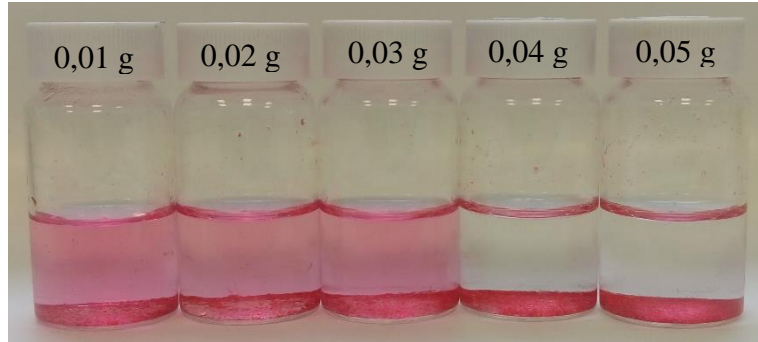
MS10 kodlu polimer ve boyarmadde çözeltilerini içeren karışımlar UV-vis spektrofotometresinde analiz edilirken 100 mg/L için 2, 150 mg/L için 4 ve 250 mg/L için 6 kat seyreltme yapılarak ölçüm alınmıştır. Elde edilen absorbands değerleri belirtilen seyreltme faktörleri ile çarpılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar polimerin MO boyarmaddesinde 50 mg/L'ye kadar neredeyse %100 giderim sağladığını, SY boyarmaddesi için 25 mg/L'nin çoğunu adsorpladığını, AR ve DR81 boyarmaddelerinin ise düşük derişimlerde (25 mg/mL) yaklaşık %50 civarında giderim sağladığını göstermiştir.

4.3.3. MS10 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

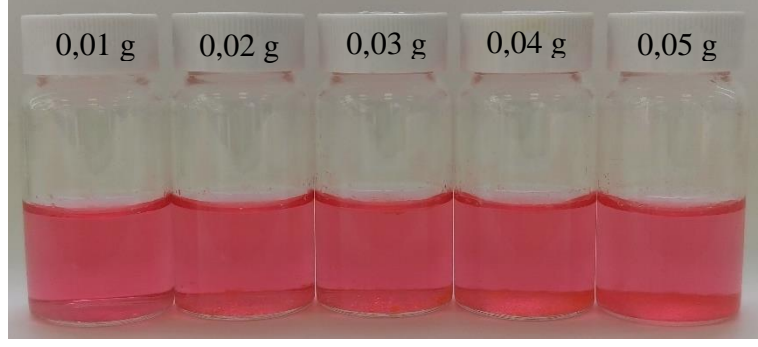
MS10 kodlu polimer ile çalışılabilecek minimum miktarı belirlemek üzere şişelere 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 g polimer tartılıp üzerlerine 10 ml, 10 mg/L derişimindeki AR, DR81, MO ve SY boyarmaddeleri eklenmiştir (Şekil 4.89., 4.91. 4.93. ve 4.95.). Karışımlar oda sıcaklığında döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. 24 saat sonunda Şekil 4.90., 4.92., 4.94. ve 4.96.'da fotoğraf görüntüleri verilen çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Kullanılan polimer miktarlarının sağladığı giderim yüzdeleri Çizelge 4.36.'da deneye ait m (g/L)- q (mg/g) ve m (g/L)-% w grafikleri Ek Açıklama-C: Şekil C.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.89. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.90. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.91. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.92. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.93. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.94. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.95. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.96. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.36. Farklı miktarlarda MS10 kodlu polimeri içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

Polimer miktarı (g)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
0,01	33,8	34,2	100,0	52,8
0,02	32,6	56,0	91,9	72,3
0,03	35,6	64,4	88,7	71,5
0,04	49,0	73,8	82,6	78,9
0,05	67,3	74,7	79,6	78,8

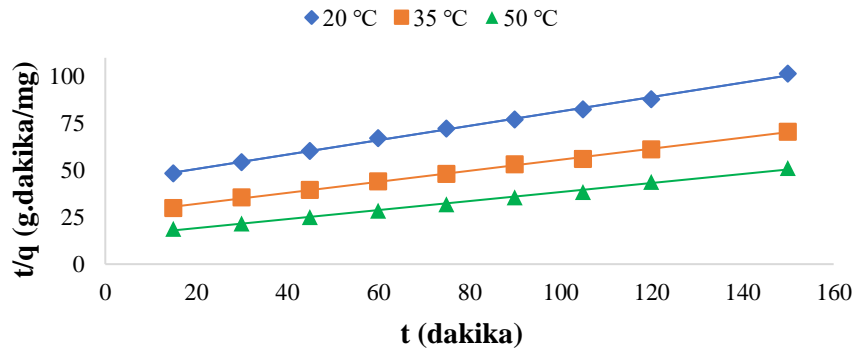
Çalışmanın sonunda elde edilen sonuçlara bakılarak MO boyarmaddesinde 0,01 g polimerin tüm boyarmaddeyi adsorplaması için yeterli olduğu görülürken polimer miktarının artmasıyla giderim yüzdesinin düşmesi, çözelti fazında askıda kalan polimer partiküllerinden kaynaklanmakta, UV-vis spektrofotometresinde absorbans değerini arttırmaktadır. SY ve DR boyarmaddelerinde 0,02 g polimerin adsorpsiyonda etkin olduğu söylenebilir. AR boyarmaddesinin adsorpsiyonunda ise polimer miktarının artırılmasıyla giderim yüzdesinin artacağı görülmektedir.

4.3.4. MS10 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları

4.3.4.1. AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

MS10 kodlu polimeri ile AR boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonda reaksiyonun kaçınıcı derece kinetik modele uyduğu, adsorpsiyonun izoterm eğrisini ve etkileşimin termodinamik parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan deneyler Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (çözelti pH değeri: 6,09, çözelti derişimi: 10 mg/L, çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı 0,025 g). Belli zaman aralıklarında karışımdan alınan örnekler UV-vis spektrofotometresinde ölçülerek absorbans değerleri belirlenmiştir. Ölçülen absorbanslar yardımıyla gerekli denklemler (Denklem 2.1-2.8) kullanarak adsorpsiyonun kinetik modeli, izoterm eğrisi ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

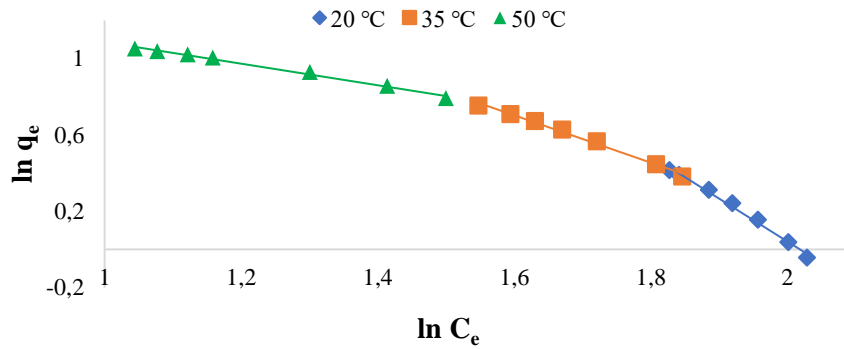
MS10 kodlu polimer ve AR boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonun kaçınıcı derece kinetik modele uyduğunu belirlemek amacıyla $t-\log(q_e-q_t)$ (yalancı-birinci derece için) ve t/q (yalancı-ikinci derece için) grafikleri çizilmiştir. Deneysel veriler polimer ve boyarmadde arasındaki adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik modele uyum göstermiştir ($R^2>0,99$; Şekil 4.97.). İkili arasındaki adsorpsiyonun izoterm eğrisini belirlemek için ise Langmuir izotermi için $1/C_e-1/q_e$ grafiği ve Freundlich izotermi için de $\ln C_e-\ln q_e$ grafikleri çizilmiştir (Uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-C: Şekil C.4.'te verilmiştir). Deneysel sonuçlar adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygunluğunu göstermiştir ($R^2>0,99$; Şekil 4.98.). MS10 polimeri ve AR boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonun termodinamiğini belirlemek için farklı sıcaklıklardaki denge sabiti (K_c) grafiğe geçirilerek (Şekil 4.99.), Denklem 2.8 yardımıyla grafiğin kesim noktasından entropi (ΔS), eğiminden entalpi (ΔH) ve K_c , Gibbs serbest enerji arasındaki denklemden de (Denklem 2.7) ΔG hesaplanmıştır. MS10 polimeri ve AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait reaksiyon hız sabitleri (k_2), Freundlich izoterm sabitleri (K_F) ve adsorpsiyonun şiddetini (n) belirten sabitler sırasıyla Çizelge 4.37.-4.39.'da verilmiştir.



Şekil 4.97. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.37. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

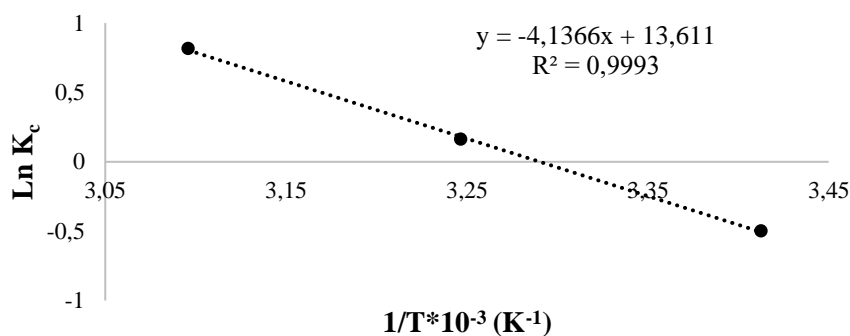
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,3834x + 43,072	0,9957	0,3834	3,41x10 ⁻³
35	y = 0,2943x + 26,218	0,9980	0,2943	3,30x10 ⁻³
50	y = 0,2405x + 14,393	0,9981	0,24405	4,14x10 ⁻³



Şekil 4.98. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.38. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -2,2473x + 4,5371	0,9918	93,42	-0,4450
35	y = -1,2407x + 2,6882	0,9917	14,7	-0,8060
50	y = -0,5649x + 1,6511	0,9924	5,21	-1,7702



Şekil 4.99. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

Çizelge 4.39. MS10 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

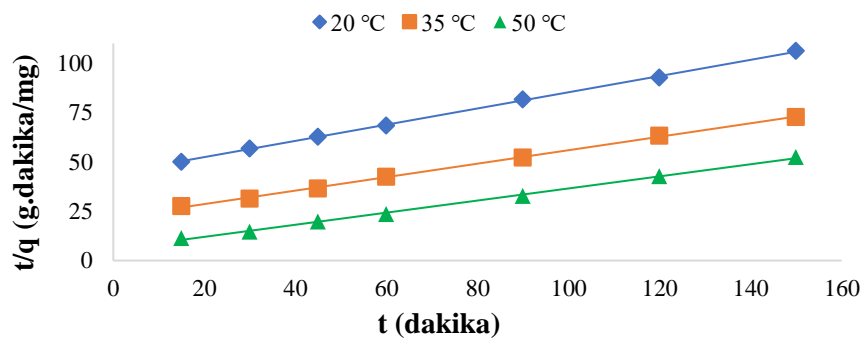
T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,61	-0,4980	1213	34,40	113,20
308	3,25	1,03	0,0320	-410		
323	3,09	2,26	0,8142	-2186		

Deneyel olarak sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hızı artmaktadır ki bu da hesaplanan reaksiyon hız sabitinden görülmektedir. Aynı zamanda adsorpsiyon şiddetinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak artması da n değeri ile örtüşmektedir. Pozitif ΔH değeri sürecin endotermik olduğunu desteklemektedir. Çözültiden polimer yüzeyine adsorpsiyon ise pozitif ΔS değeri ile sonuçlanmıştır.

4.3.4.2. DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

MS10 kodlu polimer ile DR81 boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınıcı derece kinetik izlediği, uyduğu izoterm modeli ve termodinamik parametreleri

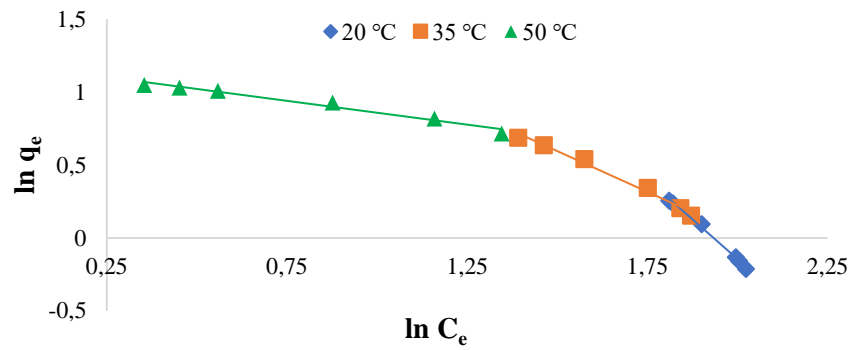
belirlemek amacıyla deneyler, grafikler ve sonrasındaki gerekli hesaplamalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (çözelti pH değeri: 3,15, çözelti derişimi: 10 mg/L, çözelti miktarı: 10 mL, polimer miktarı 0,023 g). Şekil 4.100. ve 4.101.'de verilen deneysel sonuçlar MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda reaksiyonun ikinci-derece kinetik model ve izotermin de Freundlich izotermine uyum sağladığını göstermiştir ($R^2 > 0,99$). Bu grafikler yardımıyla adsorpsiyona ait sabitler Çizelge 4.40. ve 4.41.'de verilmiştir (Uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-C: Şekil C.5.'te verilmiştir). Şekil 4.102.'de verilen farklı sıcaklıklardaki denge sabitinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen denklem yardımı ile de adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanıp Çizelge 4.42.'de verilmiştir.



Şekil 4.100. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.40. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

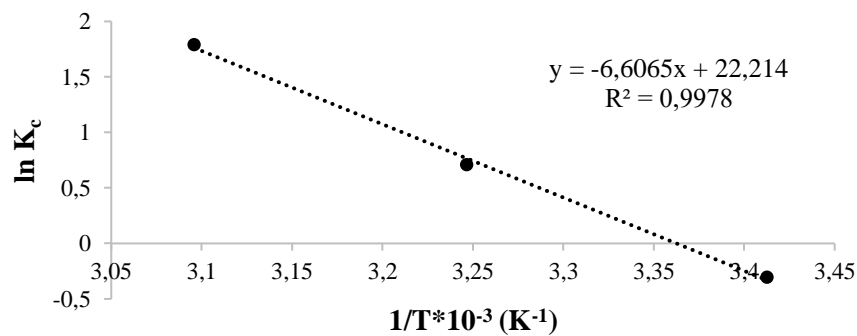
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R^2	$1/q_e$ (g/mg)	k_2 (g/mg.dk)
20	$y = 0,4109x + 44,217$	0,9982	0,4109	$3,81 \times 10^{-3}$
35	$y = 0,3413x + 21,801$	0,9989	0,3413	$5,34 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,3067x + 5,8785$	0,9994	0,3067	$1,60 \times 10^{-2}$



Şekil 4.101. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.41. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -2,1788x + 4,2149	0,9953	67,69	-0,4590
35	y = -1,1172x + 2,2722	0,9967	9,70	-0,8951
50	y = -0,3259x + 1,185	0,9942	3,27	-3,0684



Şekil 4.102. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

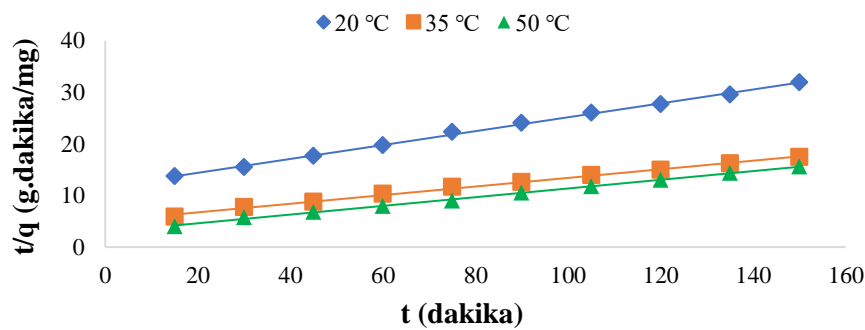
Çizelge 4.42. MS10 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,74	-0,3064	746	54,93	184,70
308	3,25	2,03	0,70819	-1813		
323	3,09	5,99	1,79059	-4808		

Çalışılan 308 ve 323 K sıcaklıklarında adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği, sistemin edotermik olduğu ve katı yüzeyinde entropinin arttığı belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabitinin (k_2) arttığı, dolayısıyla adsorpsiyon şiddetinin doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir.

4.3.4.3. MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

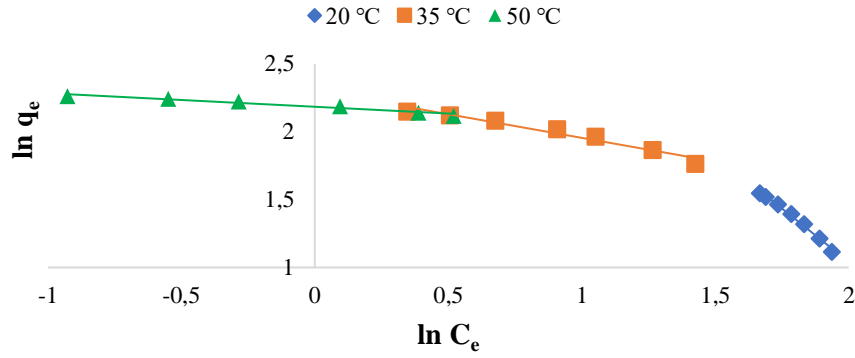
MS10 kodlu polimer ile MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonun kaçınıcı derece kinetik model izlediği, adsorpsiyonun uyduğu izoterm modeli ve adsorpsiyona ait termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi deneyler gerçekleştirip, grafikler ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır (çözelti pH değeri 6,50'dir). Deneyle ait grafikler Şekil 4.103.-4.105.'te; bu grafikler yardımıyla hesaplanan adsorpsiyona ait sabitler ve termodinamik parametreler ise Çizelge 4.42.-4.45.'te verilmiştir. Deneysel veriler MS10 kodlu polimer ve MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik model ve Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir ($R^2 > 0,99$). Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-C: Şekil C.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.103. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.43. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

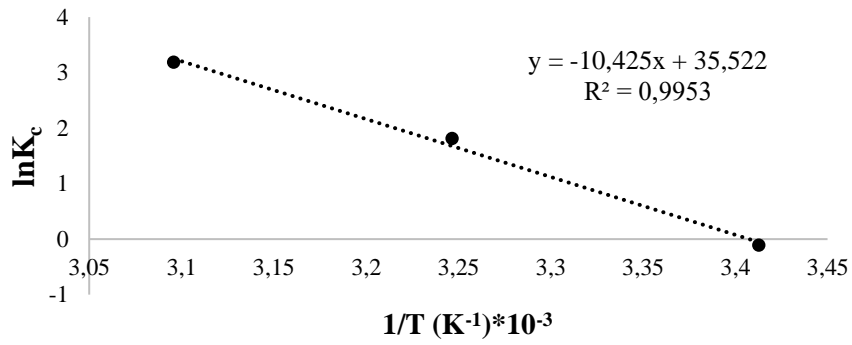
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R^2	$1/q_e$ (g/mg)	k_2 (g/mg.dk)
20	$y = 0,1346x + 11,697$	0,9985	0,1346	$1,54 \times 10^{-3}$
35	$y = 0,0835x + 5,0554$	0,9967	0,0835	$1,38 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,0843x + 2,9288$	0,9981	0,0843	$2,44 \times 10^{-3}$



Şekil 4.104. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.44. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -1,5753x + 4,1913	0,9907	66,11	-0,6348
35	y = -0,3483x + 2,3029	0,9912	10,00	-2,8711
50	y = -0,9997x + 2,1836	0,9956	8,79	-7,3475



Şekil 4.105. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

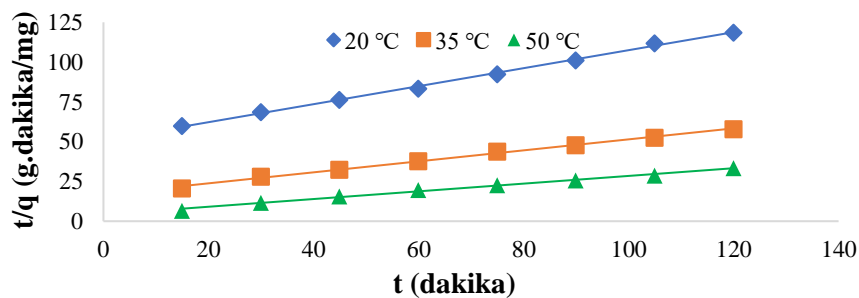
Çizelge 4.45. MS10 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,89	-0,1201	292	86,67	295,33
308	3,25	6,09	1,80701	-4627		
323	3,09	24	3,17805	-8534		

Freundlich izotermine uyum gösteren adsorpsiyonda, sıcaklık arttıkça ΔG değerinin negatif olduğu durumlarda adsorpsiyonun itici güce ihtiyaç duymadan gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS değerinin pozitif olması katı yüzeyine boyarmadde moleküllerinin adsorbe olmasından kaynaklıdır. Hesaplanan K_F değerinin sıcaklık arttıkça azalması; adsorpsiyona ait logaritmik grafiğin eğiminden ve sıcaklıkla reaksiyon süresinin ters orantılı olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla sıcaklık arttığında sistem daha çabuk dengeye ulaştığından adsorpsiyon şiddetini simgeleyen n değeri ile sıcaklık arasında da doğru orantı gözlenmektedir.

4.3.4.4. SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

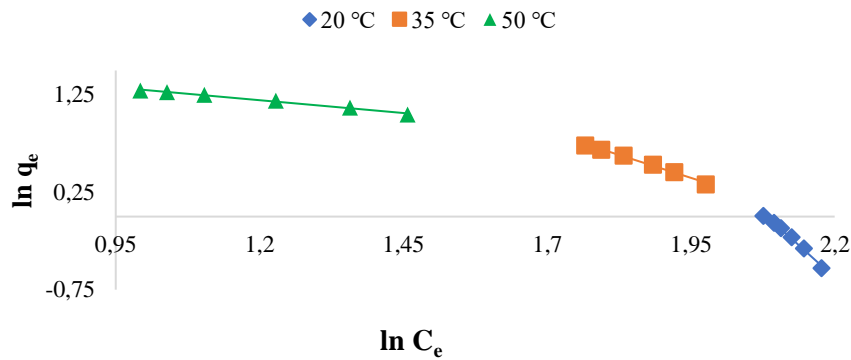
MS10 kodlu polimer ile SY boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyon reaksiyonuna ait kinetik denklem, izoterm modeli ve termodinamik parametreler Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı şekilde belirlenmiştir. Deneye ait grafikler Şekil 4.106.-4.108.'de verilmiş olup, grafikler adsorpsiyonun sırasıyla yalancı-ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izotermine uygunluğunu göstermektedir ($R^2 > 0,99$). MS10 kodlu polimer ve SY boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait deneysel sabitler ve termodinamik parametreler Çizelge 4.46.-4.48.'de verilmiştir. Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-C: Şekil C.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.106. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.46. MS10 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

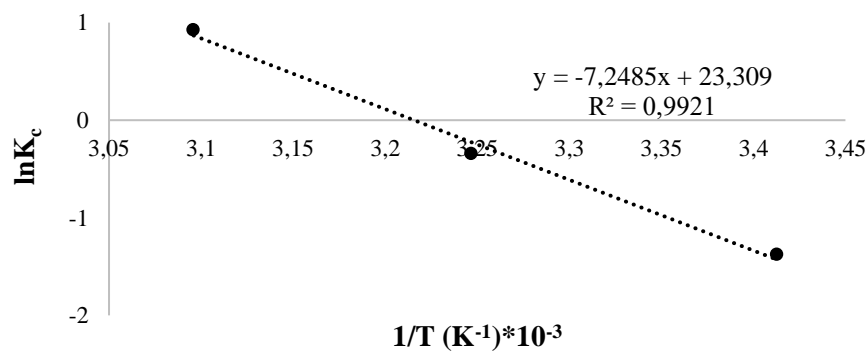
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R^2	$1/q_e$ (g/mg)	k_2 (g/mg.dk)
20	$y = 0,5656x + 50,913$	0,9934	0,5656	$6,28 \times 10^{-3}$
35	$y = 0,3453x + 16,901$	0,9961	0,3453	$7,05 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,2422x + 4,2387$	0,9976	0,2422	$1,38 \times 10^{-2}$



Şekil 4.107. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.47. MS10 polimerinin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

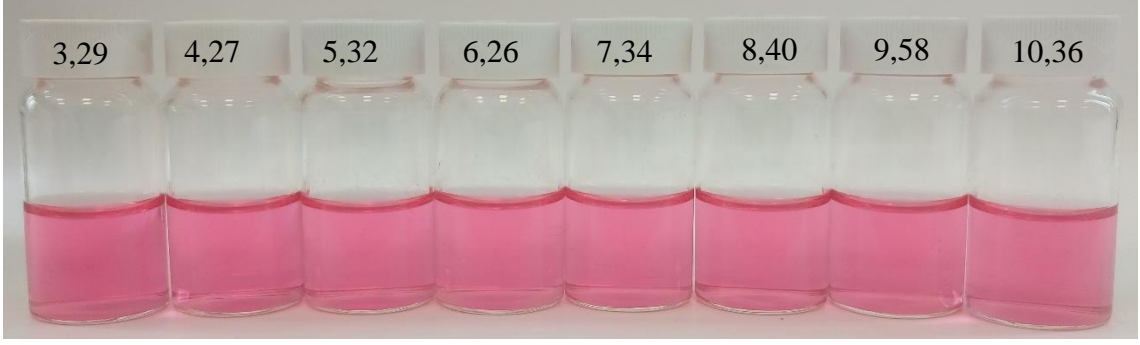
Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -5,3563x + 6,157	0,9909	472,00	-0,1870
35	y = -1,8841x + 4,0719	0,9923	58,67	-0,5308
50	y = -0,5261x + 1,8261	0,9915	6,21	-1,9008



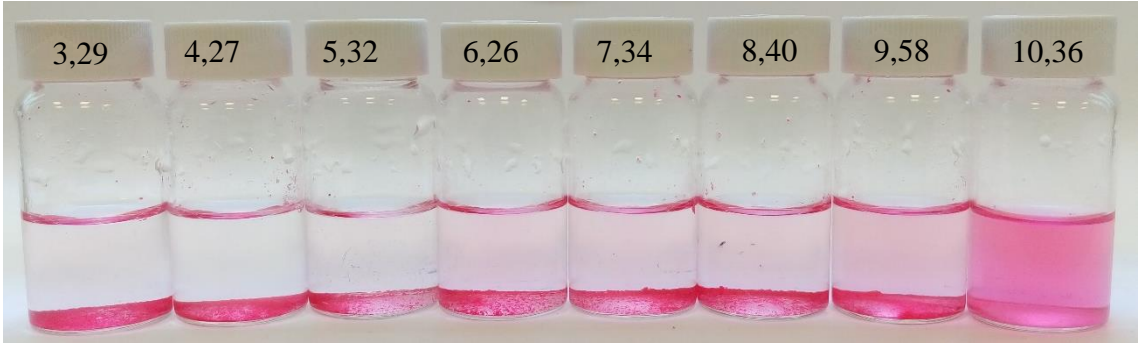
Şekil 4.108. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

Çizelge 4.48. MS10 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

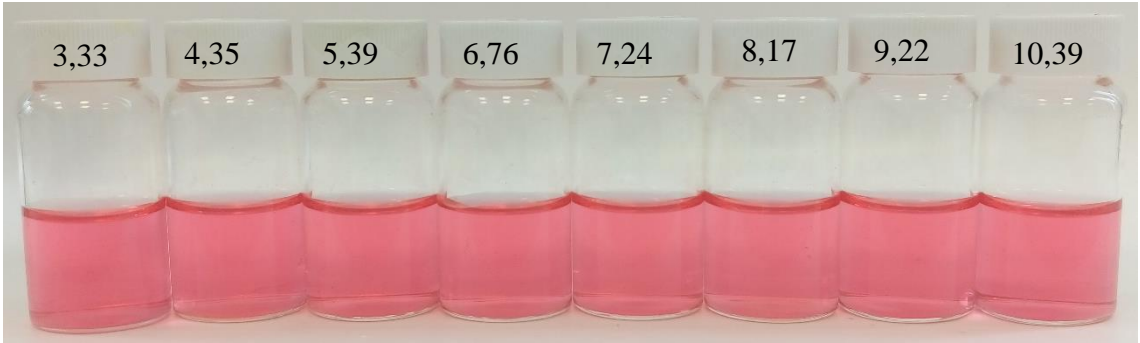
T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,25	-1,3738	3346	60,26	193,79
308	3,25	0,71	-0,3433	879		
323	3,09	2,53	0,92963	-2496		



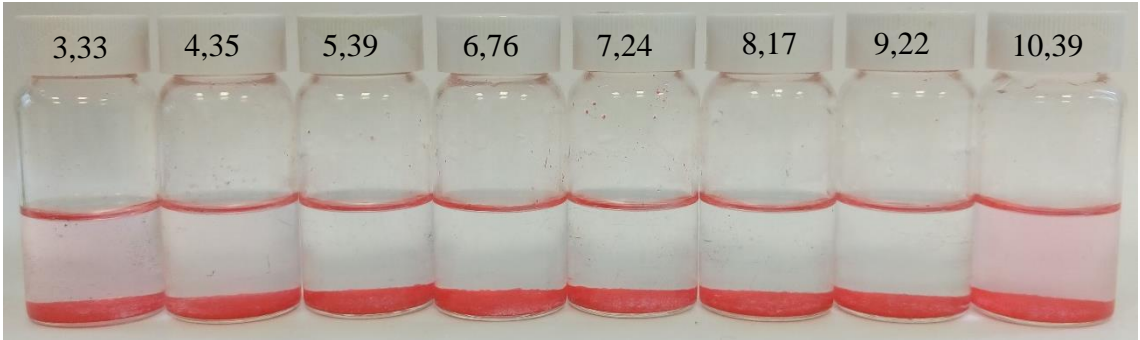
Şekil 4.109. Farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



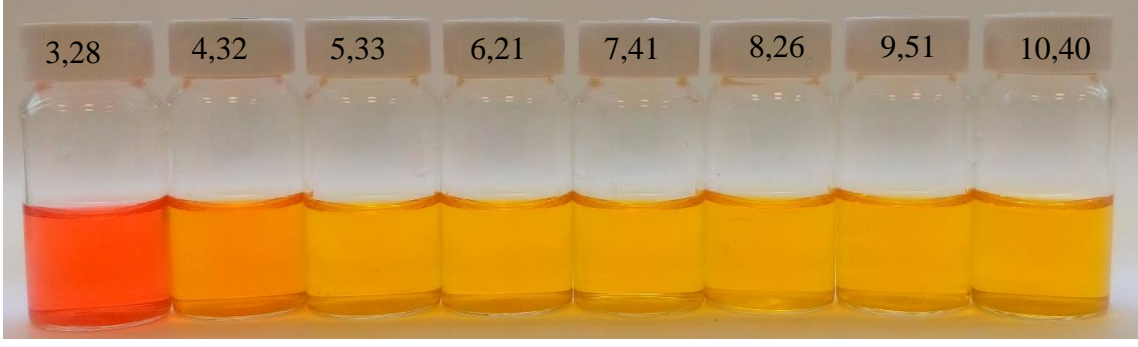
Şekil 4.110. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki AR boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



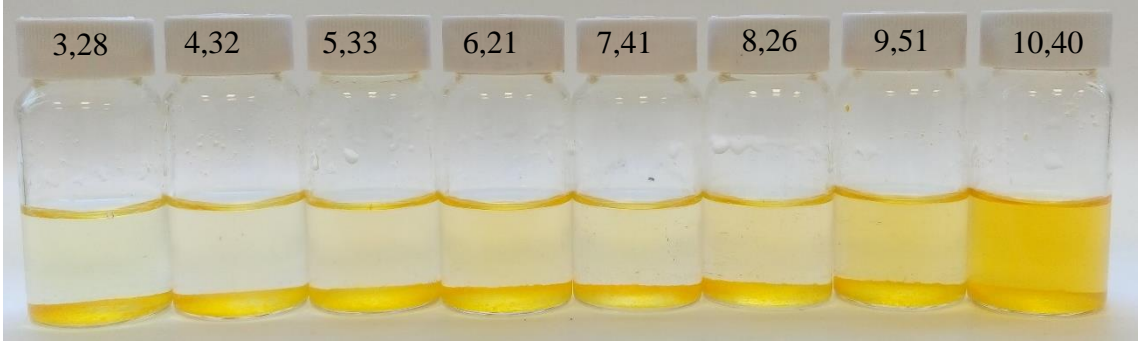
Şekil 4.111. Farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



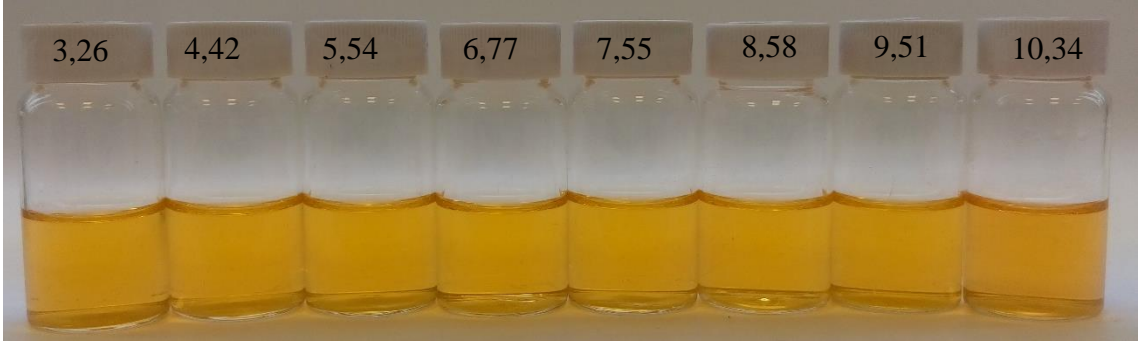
Şekil 4.112. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki DR81 boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



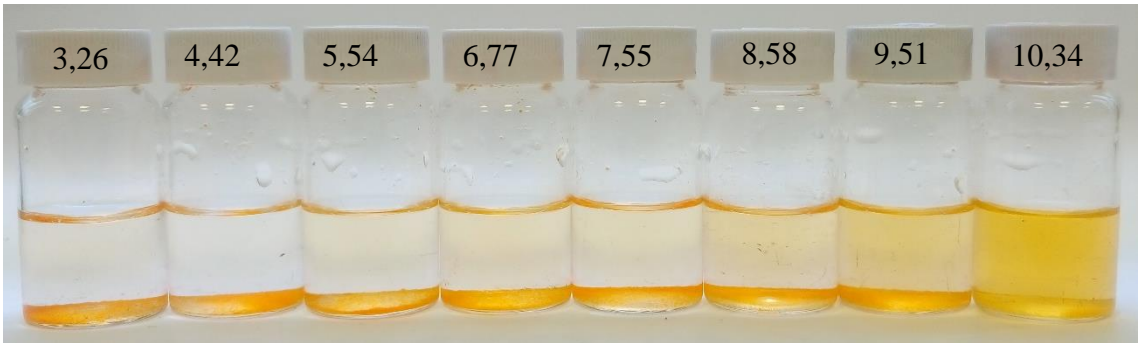
Şekil 4.113. Farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.114. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki MO boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.115. Farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.116. MS11 polimeri ve farklı pH değerlerindeki SY boyarmadde çözelti (10 mg/L) karışımlarının fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

UV-vis spektrofotometresi analizi sonucunda elde edilen veriler yardımı ile maksimum giderim yüzdesinin (% w) gözlemlendiği pH değerleri Denklem 2.2 kullanılarak belirlenmiş olup, analiz sonundaki giderim yüzdelerini gösteren sonuçlar ise Çizelge 4.50.'de verilmiştir.

Çizelge 4.50. MS11 polimeri ve 10 mg/L AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

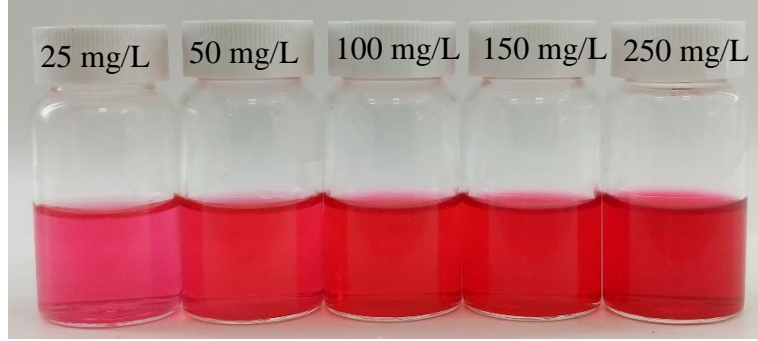
AR		DR81		MO		SY	
pH	% w	pH	% w	pH	% w	pH	% w
3,29	82,7	3,33	86,0	3,28	86,1	3,24	78,5
4,27	82,3	4,35	87,7	4,32	86,5	4,42	86,7
5,32	87,1	5,39	97,6	5,33	81,3	5,54	78,7
6,26	80,3	6,76	96,1	6,21	77,0	6,77	72,9
7,34	78,7	7,24	97,2	7,41	83,5	7,55	75,2
8,40	79,5	8,17	97,7	8,26	80,9	8,58	66,4
9,58	65,7	9,22	97,3	9,51	71,8	9,51	51,0
10,36	4,0	10,39	75,4	10,40	29,1	10,34	4,1

Yapılan hesaplamalar sonucunda, MS11 kodlu polimerin, AR, DR81, SY ve MO boyarmaddelerinin hemen hemen hepsinde pH 10 değerinin altında yüksek giderim yüzdesine sahip olduğu görülmüştür. En etkin adsorpsiyon gösterdiği boyarmadde DR81 boyarmaddesi olarak belirlenmiştir. Bir sonraki çalışma olan boyarmadde derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenirken boyarmadde çözeltilerinin bulunduğu direk çözüldüğü pH değerlerinde çalışılmasına karar verilmiştir.

4.4.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS11 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

MS11 kodlu polimerin yüksek giderim sağlayabildiği boyarmadde derişimini belirlemek için 10 ml boyarmadde çözelti derişimleri 25; 50; 100; 150 ve 250 mg/L olacak şekilde (boyarmaddelerin çözüldüğü/doğal pH değeri AR 6,26; DR81 6,76; MO 6,21 ve SY 6,77'de) hazırlanmıştır (Şekil 4.117., 4.119., 4.121. ve 4.123.). Öğütülmüş olan polimerden 0,025 g çözeltilere eklenip oda sıcaklığında, 24 saat döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. Bu süre sonunda içlerinde polimer bulunan çözeltilerin fotoğrafları çekilmiş (Şekil 4.118., 4.120., 4.122., 4.124.) ve çözeltide kalan boyarmadde derişimlerini belirlemek için UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Analiz sonucunda maksimum giderim

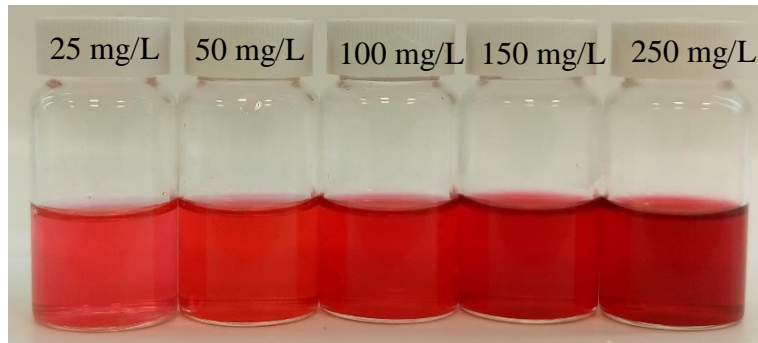
gözlenen boyarmadde derişimi belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.51.'de sunulmuştur. Elde edilen veriler ile çizilen C_i (ppm)-q (mg/g) ve C_i (ppm)-%w grafikleri Ek Açıklama-D: Şekil D.2.'de verilmiştir.



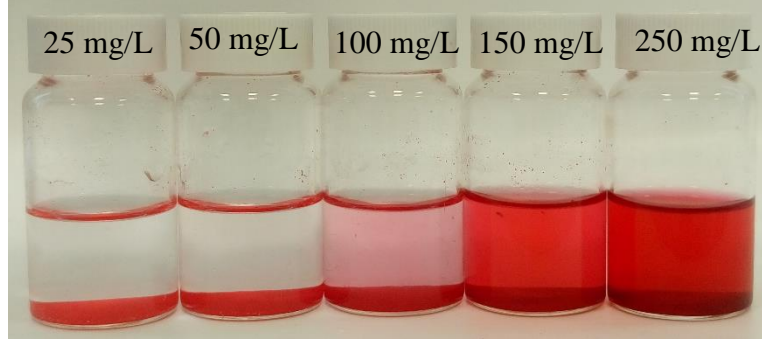
Şekil 4.117. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



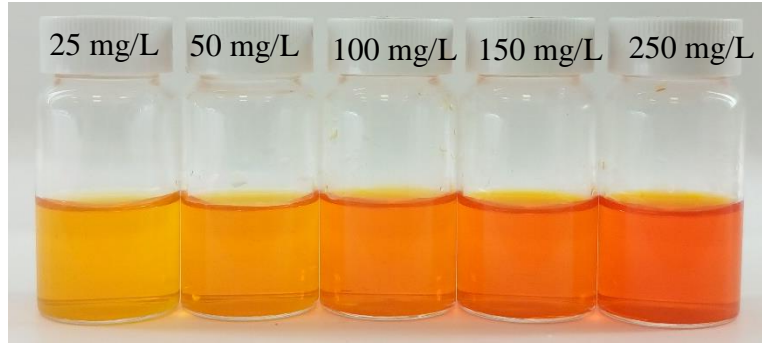
Şekil 4.118. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



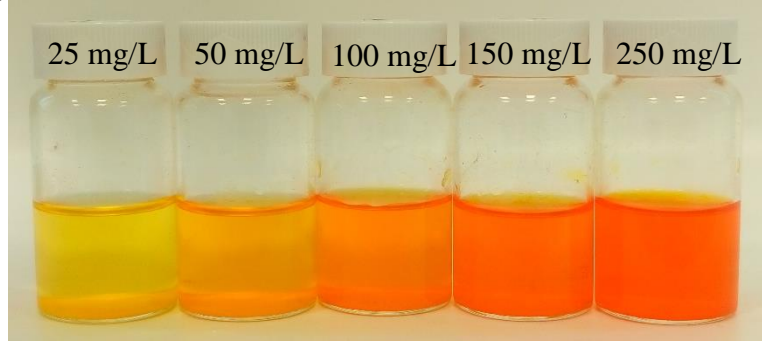
Şekil 4.119. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



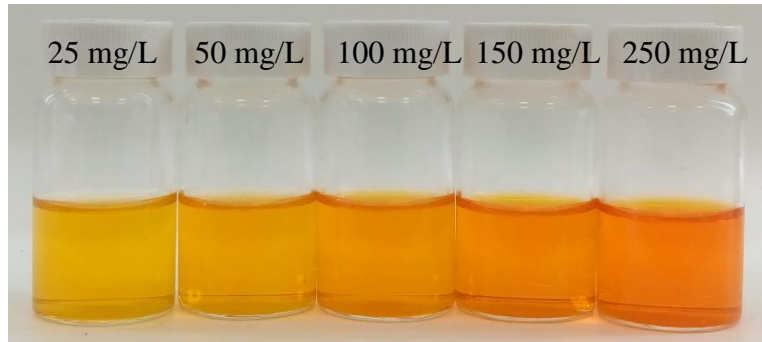
Şekil 4.120. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



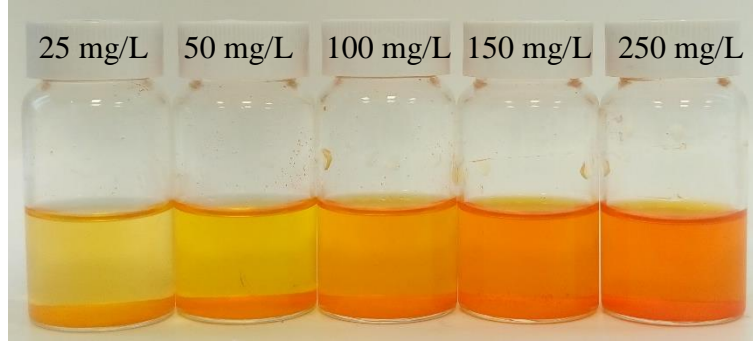
Şekil 4.121. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.122. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.123. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.124. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.51. MS11 kodlu polimer içeren farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri (% w).

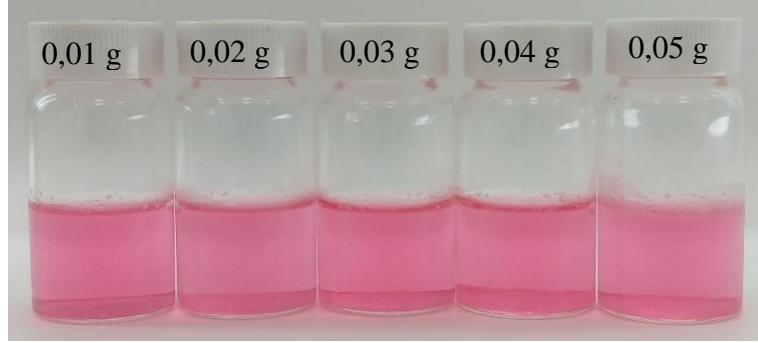
Boyarmadde derişimi (mg/L)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
25	73,9	96,8	82,2	70,0
50	55,8	98,2	66,2	71,5
100	39,3	95,7	61,4	41,6
150	31,3	85,0	50,3	26,8
250	18,2	70,3	36,6	35,9

Polimer ve boyarmadde karışımları UV-vis spektrofotometresinde analiz edilirken derişik olan çözeltilerde absorbanlarının ölçümü doğru şekilde olmadığından bazı derişimlerde seyreltme faktörü kullanılmıştır (150 mg/L için 2 ve 250 mg/L için 4 kat seyreltme yapılmıştır). Elde edilen absorban değerleri seyreltme faktörü katsayıları ile çarpılıp gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar MS11 polimerinin AR ve SY boyarmaddeleri için 50 mg/L'de, MO boyarmaddesi için 100 mg/L'de ve DR81 boyarmaddesi için ise tüm derişimlerde yüksek giderim sağlandığını göstermiştir.

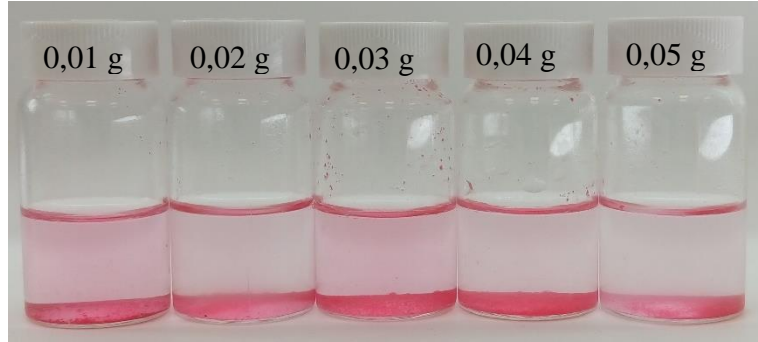
4.4.3. MS11 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

MS11 kodlu polimerin en etkin adsorpsiyon gösterdiği miktarı belirlemek için 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 g polimer numuneleri ayrı ayrı şişelere tartılarak her birinin üzerine 10 mg/L derişimde hazırlanan 10'ar mL boyarmadde çözeltileri eklenmiştir (Şekil 4.125., 4.127., 4.129. ve 4.131.). Oda sıcaklığında, döner karıştırıcıda etkileşime bırakılan boyarmadde ve polimer karışımları 24 saat sonunda karıştırıcıdan alınarak UV-vis

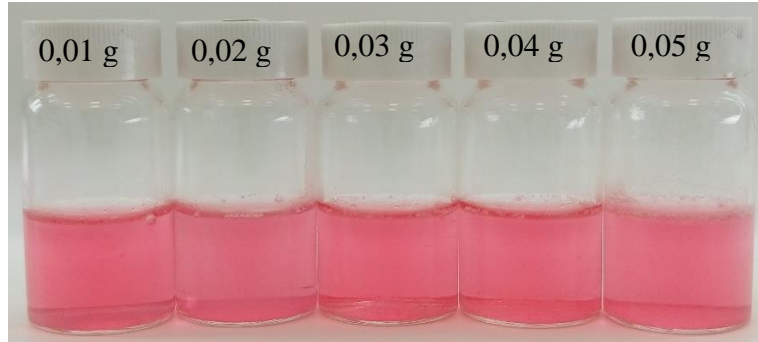
spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Bu süre sonunda polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin fotoğrafları (Şekil 4.126., 4.128., 4.130. ve 4.132.) çekilmiştir. Deney sonunda çalışılabilecek minimum polimer miktarlarını gösteren sonuçlar ise Çizelge 4.52.'de; Analiz sonucunda elde edilen veriler ile çizilen m (g/L)- q (mg/g) ve m (g/L)-%w grafikleri Ek Açıklama-D: Şekil D.3.'te verilmiştir.



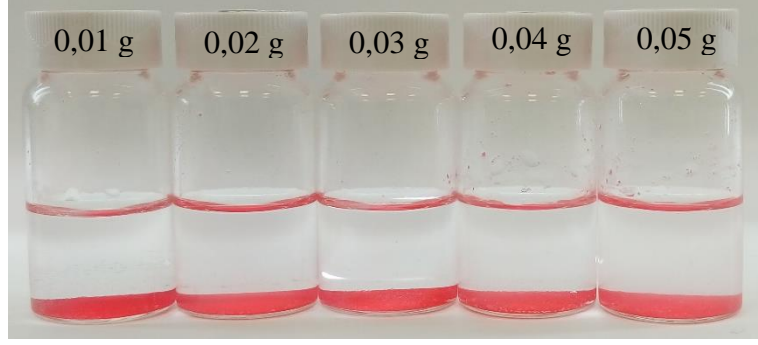
Şekil 4.125. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



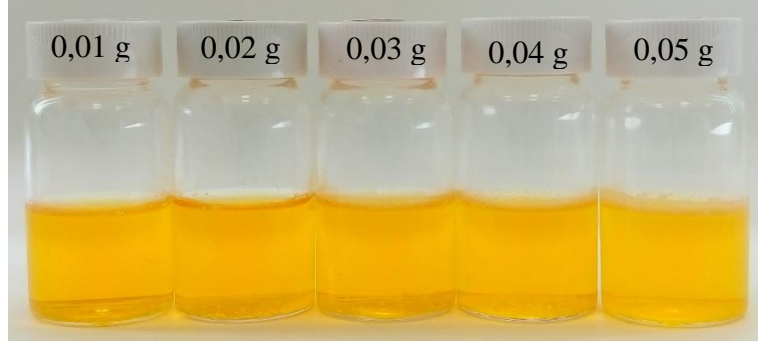
Şekil 4.126. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



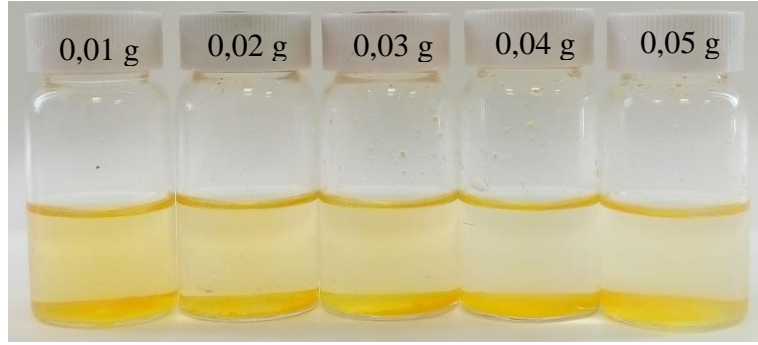
Şekil 4.127. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



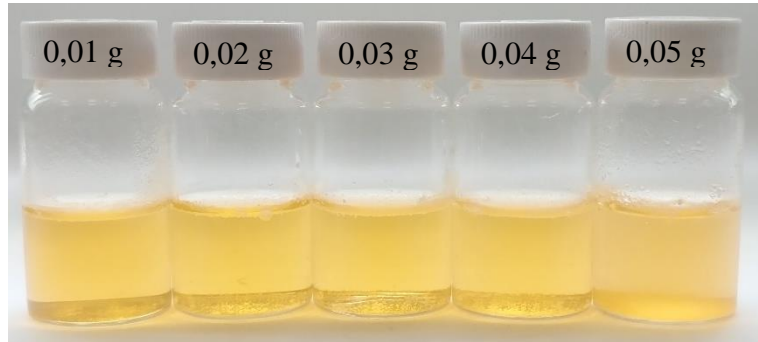
Şekil 4.128. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



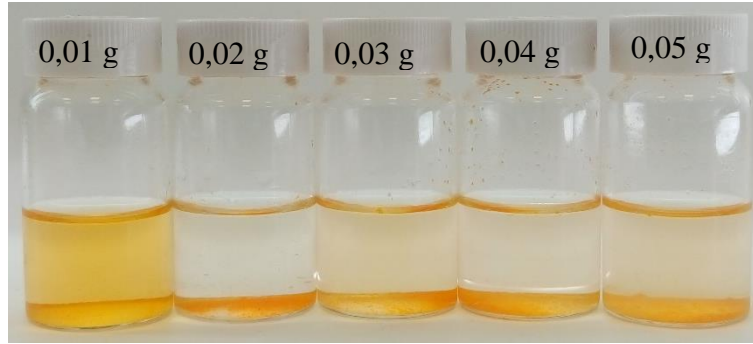
Şekil 4.129. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.130. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.131. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.132. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.52. Farklı miktarlarda MS11 kodlu polimer içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

Polimer miktarı (g)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
0,01	69,9	98,9	69,1	20,1
0,02	56,3	92,0	78,2	85,4
0,03	68,6	99,1	79,2	71,2
0,04	73,3	94,9	80,8	76,6
0,05	67,3	91,2	83,8	71,4

Uygun polimer miktarının belirlenmesi çalışmasının sonunda AR ve MO boyarmaddeleri için 0,01 g'da yaklaşık %70 boyarmadde giderimi sağlanırken SY boyarmaddesi için polimer miktarının artışı ile boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı gözlenmiştir (SY boyarmaddesi için en etkin miktar 0,2 g'dır). DR81 boyarmaddesi için ise 0,01 g'da çözelti fazındaki tüm boyarmaddenin polimere adsorbe olduğu (%w ~100) görülmüştür.

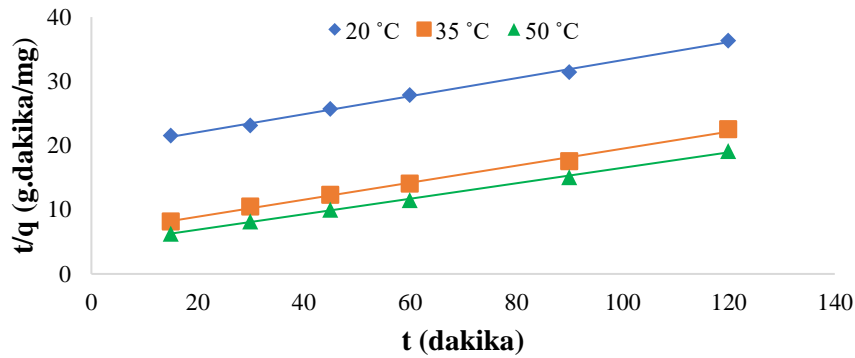
4.4.4. MS11 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları

4.4.4.1. AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi için adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınıcı derece kinetik izlediğini, uyduğu izoterm modelini ve bu adsorpsiyon reaksiyonunda termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla; farklı sıcaklıklarda (20 °C, 35 °C ve 50 °C) bulunan ve sabit karıştırma hızı (250 rpm) uygulanan boyarmadde ve polimer karışımlarından Bölüm 4.1.4.1.'de belirtildiği şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir

(boyarmadde çözeltisinin pH değeri 6,26; derişimi 10 mg/L; hacmi 10 mL ve polimer miktarı 0,01 g). Ölçülen absorbands değerleri ve gerekli denklemler kullanılarak belirtilen parametreler hesaplanmıştır.

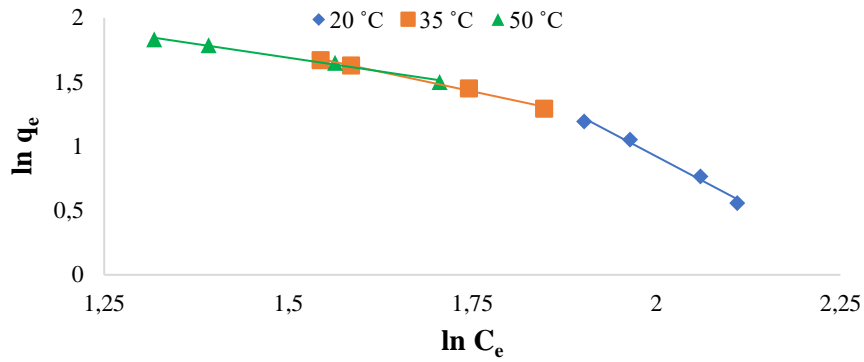
Yine Bölüm 4.1.4.1.'de belirtilen grafikler çizildiğinde elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik denkleme daha iyi uyum gösterdiği ($R^2 > 0,99$) görülmüştür, buradan da reaksiyona hız sabitleri (k_2) belirlenmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uyum sağladığı ($R^2 > 0,99$) görülürken bu veriler yardımıyla Freundlich (K_F) ve adsorpsiyon şiddetini (n) belirten sabitler hesaplanmıştır. Son olarak ise adsorpsiyonun termodinamiği ortaya koyan parametreler hesaplanmıştır. Yalancı-ikinci derece kinetik denklem, Freundlich izotermi ve $1/T - \ln K_c$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.133.-4.135.'te; hesaplanan sabitler ve değerler ise Çizelge 4.53.-4.55.'te verilmiştir. Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-D: Şekil D.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.133. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.53. MS11 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

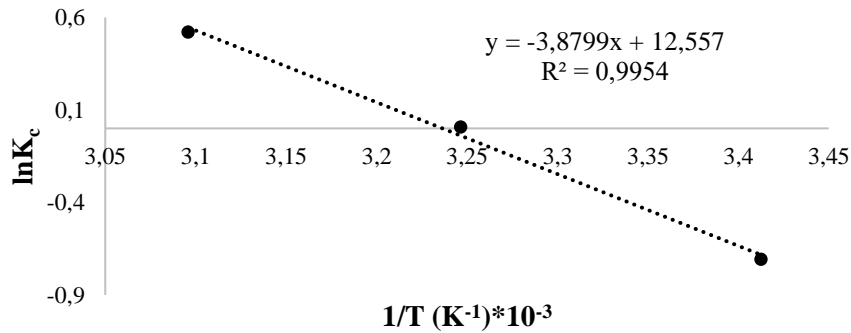
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R^2	$1/q_e$ (g/mg)	k_2 (g/mg.dk)
20	$y = 0,1404x + 19,246$	0,9964	0,1404	$1,02 \times 10^{-3}$
35	$y = 0,1325x + 6,2589$	0,9953	0,1325	$2,81 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,1204x + 4,4797$	0,9982	0,1204	$3,24 \times 10^{-3}$



Şekil 4.134. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.54. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -3,0269x + 6,9755	0,9913	1070,10	-0,3304
35	y = -1,2236x + 3,5693	0,9935	35,49	-0,8173
50	y = -0,8533x + 2,9703	0,9988	19,49	-1,1719



Şekil 4.135. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

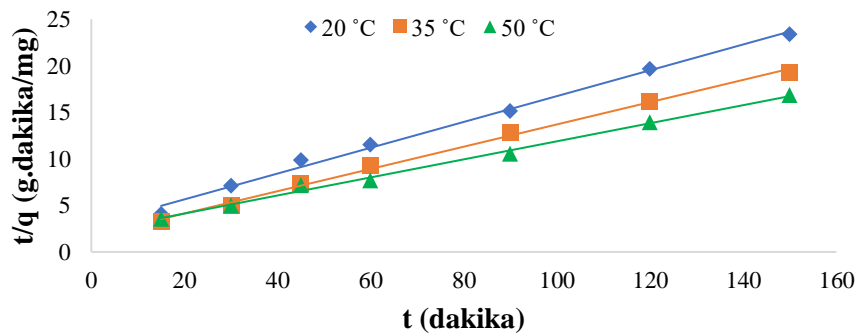
Çizelge 4.55. MS11 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	0,49	-0,7082	1725	32,26	104,40
308	3,25	1,01	0,0080	-20,50		
323	3,09	1,68	0,5193	-1394		

Çalışılan adsorpsiyon ortamının sıcaklığı arttıkça reaksiyon hız sabitinin dolayısıyla adsorpsiyon şiddetinin (n) arttığı görülmüştür. Yaptığımız adsorpsiyon çalışmalarında diğer polimer-boyarmadde etkileşimlerinde olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla K_F değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Yine ΔG değerinin negatif olduğu durumlarda adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği, sistemin endotermik olduğu ($\Delta H > 0$) gibi çıkarımlar sayısal sonuçlara bakılarak yapılabilir.

4.4.4.2. DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

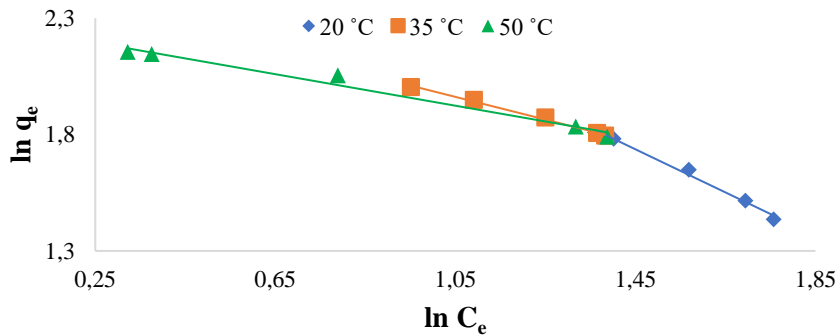
MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyonundaki deneysel çalışmalar (adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınıcı derece kinetik izlediğini, uyduğu izoterm modeli ve reaksiyonundaki termodinamik parametreler) Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (boyarmadde çözeltisinin pH değeri 6,76; derişimi 10 mg/L; hacmi 10 mL ve polimer miktarı 0,01 g). Yine polimere ait adsorpsiyon kinetiği, izoterm modeli grafikleri çizilip, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyon reaksiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik izlediği ($R^2 > 0,99$), izoterm modelinin Freundlich izotermine uyduğunu ($R^2 > 0,99$) göstermiştir. Deneyle ait grafikler Şekil 4.136.-4.138.'de, bu grafikler yardımıyla hesaplanan sabitler ve termodinamik parametreler ise Çizelge 4.56.-4.58.'de verilmiştir. Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-D: Şekil D.5.'te belirtilmiştir.



Şekil 4.136. MS11 kodlu polimerinin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.56. MS11 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

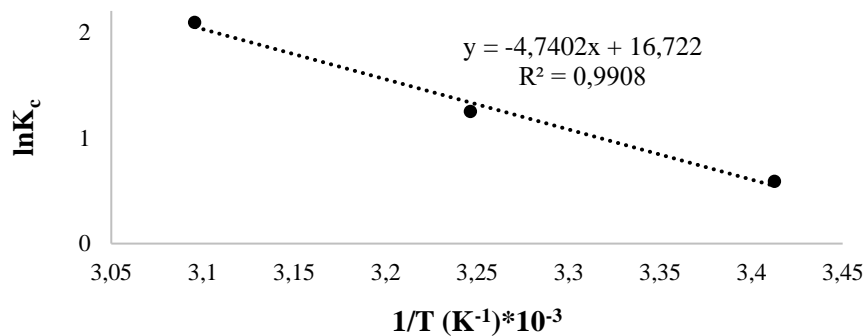
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1387x + 2,8700	0,9942	0,1387	6,70x10 ⁻³
35	y = 0,1196x + 1,7392	0,9971	0,1196	8,22x10 ⁻³
50	y = 0,0971x + 2,1832	0,9951	0,0971	4,32x10 ⁻³



Şekil 4.137. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.57. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,9264x + 3,0802	0,9978	21,76	-1,0794
35	y = -0,4879x + 2,4744	0,9933	11,87	-2,0496
50	y = -0,3386x + 2,2798	0,9915	9,77	-2,9533



Şekil 4.138. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

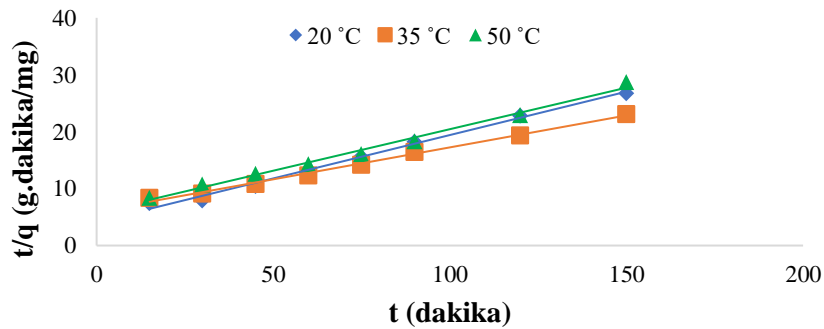
Çizelge 4.58. MS11 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	1,79	0,5840	-1422	39,41	139,03
308	3,25	3,484	1,2482	-3196		
323	3,09	8,09	2,0907	-5614		

Adsorpsiyon reaksiyonunun çalışılan 3 sıcaklıkta da kendiliğinden gerçekleştiği söylenebilir ($\Delta G < 0$). Sıcaklık burada çok etkili bir rol oynamayıp, genel olarak sistemin endotermik olduğu ($\Delta H > 0$) söylenebilir.

4.4.4.3. MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

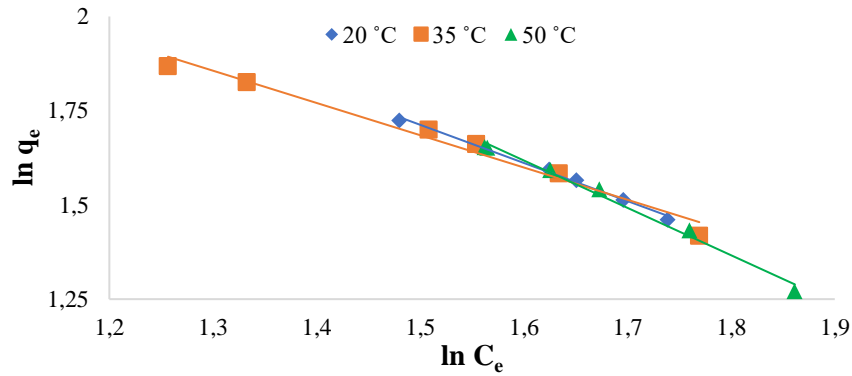
MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatılan deney yöntemi ile yapılmıştır (boyarmadde çözeltisinin pH değeri 6,21; derişimi 10 mg/L; hacmi 10 mL ve polimer miktarı 0,01g). Burada belirtilen grafikler çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. MS11 kodlu polimer ve MO boyarmaddesine ait grafikler Şekil 4.139.-4.141.'de verilmiştir. Buradan adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik denkleme, izotermin ise Freundlich izotermine uyum gösterdiği belirlenmiştir ($R^2 > 0,99$). Farklı sıcaklıklardaki denge sabitinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen 1/T-ln K_c grafiği yardımıyla da MS11 kodlu polimer ve MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Deneye ait reaksiyon hız sabitleri, Freundlich sabitleri ve termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 4.59.-4.61.'de; deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-D: Şekil D.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.139. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.59. MS11 kodlu polimerinin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

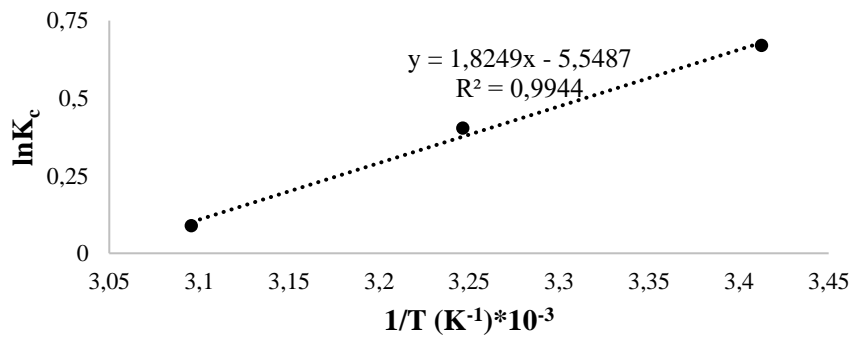
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1525x + 4,1648	0,9912	0,1525	5,58x10 ⁻³
35	y = 0,1122x + 6,0204	0,9946	0,1122	2,09x10 ⁻³
50	y = 0,1459x + 5,8508	0,9929	0,1459	3,64x10 ⁻³



Şekil 4.140. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.60. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -1,0114x + 3,2296	0,9935	25,24	-0,9887
35	y = -0,8564x + 2,9695	0,9971	19,48	-1,1677
50	y = -1,2577x + 3,6302	0,9905	37,72	-0,7951



Şekil 4.141. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

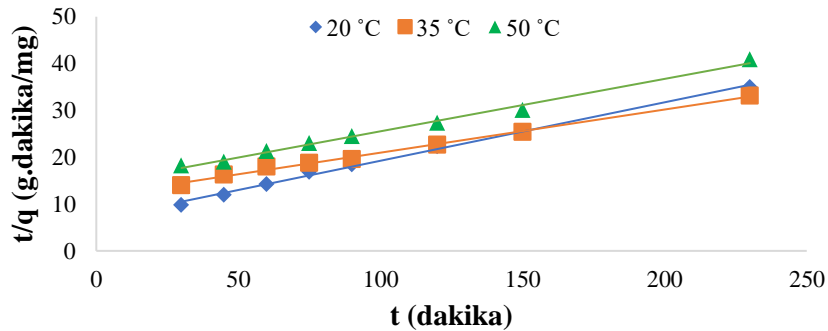
Çizelge 4.61. MS11 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	1,95	0,6677	-1626	-15,17	-46,13
308	3,25	1,50	0,4013	-1027		
323	3,09	1,10	0,0880	-236		

Buradaki adsorpsiyonda tüm süreçten farklı bir sonuç gözlenmiştir. Sıcaklık artışı adsorpsiyonu olumsuz etkilemiş, sistemde itici güç olarak rol oynamamıştır. Dolayısıyla sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabiti (k_2) adsorpsiyon şiddetinde (n) azalma gözlenirken çözelti fazından polimer yüzeyine boyarmadde moleküllerinin tutunamamasından dolayı negatif ΔS değeri gözlenmiştir. Yine $\Delta H < 0$ olması buradaki adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

4.4.4.4. SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

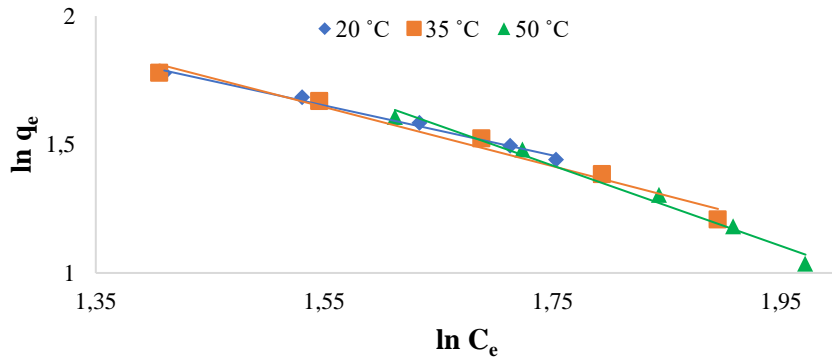
MS11 kodlu polimer için SY boyarmaddesi için de adsorpsiyona ait kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda uygulanan deney koşulları ve hesaplamalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibidir (boyarmadde çözeltisinin pH değeri 6,77; derişimi 10 mg/L; hacmi 10 mL ve polimer miktarı 0,01g). Çalışma sonunda Şekil 4.142.-4.144.'te verilen grafikler çizilmiş olup MS11 kodlu polimerin SY boyarmadde çözeltisi adsorpsiyonunda yalancı-ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izotermi hâkim olduğu görülmüştür (deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-D: Şekil D.7.'de gösterilmiştir). Adsorpsiyona ait reaksiyon hız sabitleri, izoterm sabitleri ve termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 4.62.-4.64.'te verilmiştir.



Şekil 4.142. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.62. MS11 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

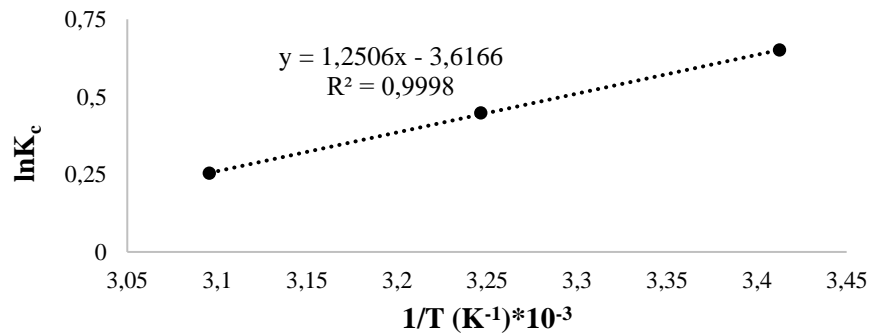
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1249x + 6,7576	0,9958	0,1249	2,31x10 ⁻³
35	y = 0,0922x + 11,755	0,9955	0,0922	7,20x10 ⁻⁴
50	y = 0,1119x + 14,337	0,9935	0,1119	8,70x10 ⁻⁴



Şekil 4.143. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.63. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,9713x + 3,1576	0,9911	2,9677	-1,0295
35	y = -1,1491x + 3,4267	0,9965	2,6634	-0,8702
50	y = -1,5655x + 4,1579	0,9929	2,1501	-0,6388



Şekil 4.144. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

Çizelge 4.64. MS11 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	1,90	0,6499	-1583	-10,39	-30,06
308	3,25	1,56	0,4473	-1145		
323	3,10	1,30	0,2533	-680		

DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonunda olduğu gibi burada da sıcaklık artışı boyarmadde adsorpsiyonunu olumsuz etkilemiştir. Yine negatif ΔH ve ΔS değerleri bulunduğundan adsorpsiyon reaksiyonu ekzotermik ve polimer yüzeyindeki entropi artışının yetersiz olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon sıcaklığının arttırılması ile reaksiyon hız sabitinin azaldığı görülmektedir.

4.5. PDMA-*b*-PEGDMA Kopolimerinin (MS12) Adsorpsiyon Çalışmaları

MS12 kodlu PDMA-*b*-PEGDMA polimerinin adsorpsiyon çalışmaları Bölüm 4.1.'de belirtilen 3 farklı parametre ile çalışılarak incelenmiştir. Deney koşulları değiştirilen adsorbanın her bir çalışma sonunda en iyi giderim sağladığı pH değeri, başlangıç boyarmadde derişimi ve çalışılabilir minimum polimer miktarı belirlenmiştir. MS12 polimerinin AR, DR81, MO ve SY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için kinetik çalışmalar yapılmış ve adsorpsiyonun uyduğu kinetik denklem, izoterm eğrisi ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

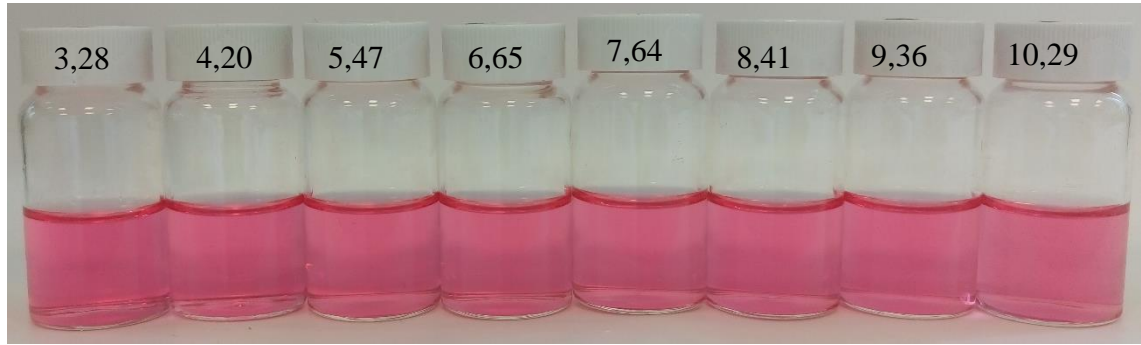
4.5.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin MS12 kodlu polimerinin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

MS12 kodlu polimerin maksimum adsorpsiyon gösterdiği çözelti pH değerini belirlemek için yapılan deneysel çalışmalar Bölüm 4.1.1.'de anlatıldığı şekilde uygulanmıştır. Bu çalışma için 10 ml boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri Çizelge 4.65.'te, farklı pH değerlerindeki boyarmadde çözeltilerine polimer eklenmeden önceki fotoğraf görüntüleri Şekil 4.145., 4.147., 4.149. ve 4.151.'de verilmiştir. 0,025 g MS12 polimeri eklenip 24 saat döner karıştırıcıda karışıktan sonra Şekil 4.146., 4.148., 4.150. ve 4.152.'de görseli verilen numuneler UV-vis spektrofotometresinde dalga boyu taraması ile analiz edilerek maksimum giderim sağlanan çözelti pH değeri belirlenmiştir (analiz sonucunda elde edilen veriler ile çizilen pH-q (mg/g) ve pH-%w grafikleri Ek Açıklama-E:

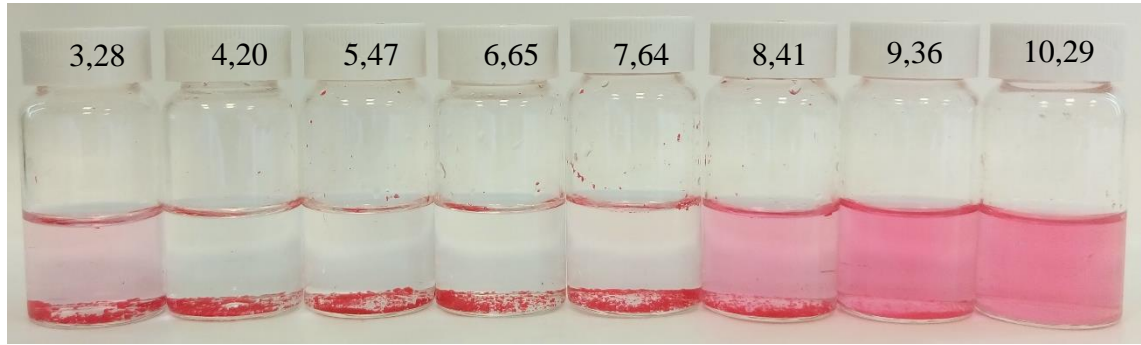
Şekil E.1.'de verilmiştir). Tüm pH değerlerindeki giderim yüzdelerini gösteren değerler Çizelge 4.66.'da verilmiştir.

Çizelge 4.65. MS12 kodlu polimerin adsorpsiyonunda kullanılan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri.

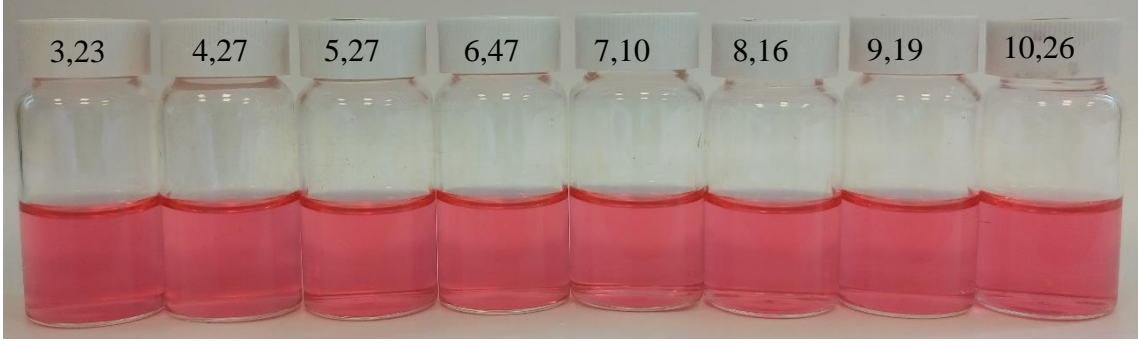
Boyarmadde	pH							
	AR	3,28	4,20	5,47	6,65	7,64	8,41	9,36
DR81	3,23	4,27	5,27	6,47	7,10	8,16	9,19	10,26
MO	3,31	4,30	5,48	6,43	7,48	8,54	9,31	10,45
SY	3,14	4,12	5,02	6,34	7,23	8,53	9,46	10,34



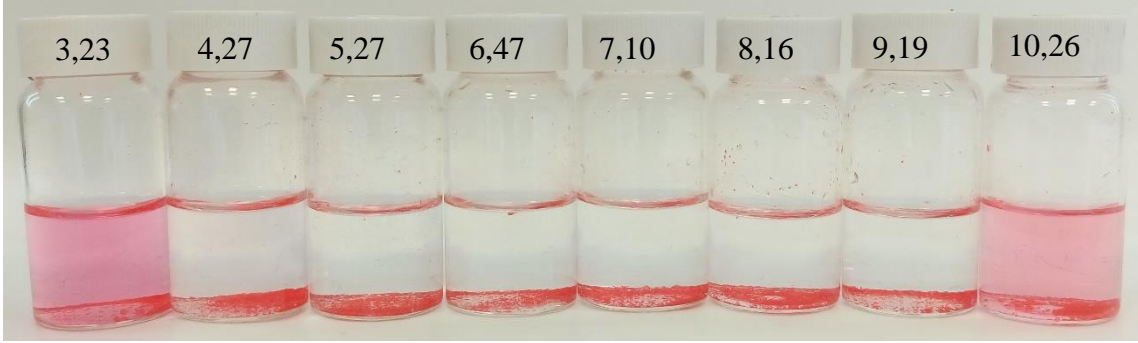
Şekil 4.145. Farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



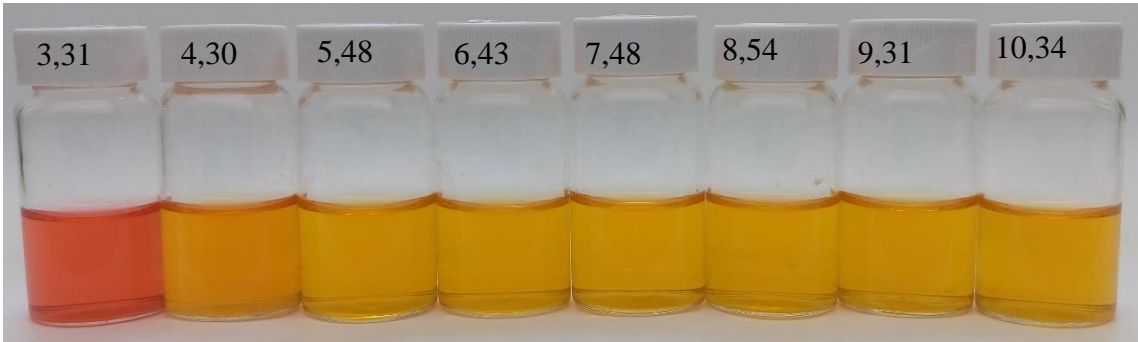
Şekil 4.146. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan AR boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



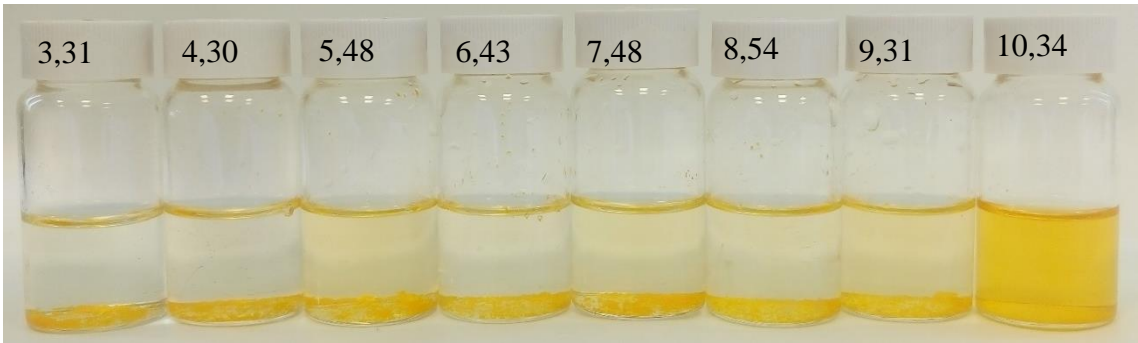
Şekil 4.147. Farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



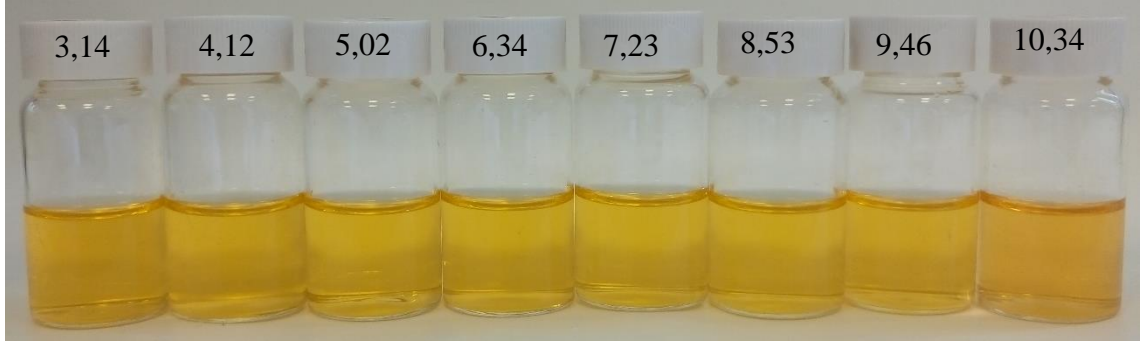
Şekil 4.148. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



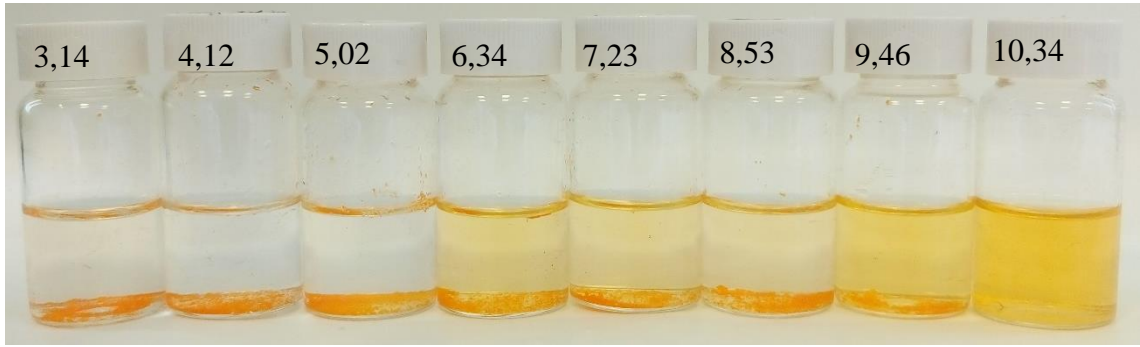
Şekil 4.149. Farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.150. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan MO boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.151. Farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.152. MS12 kodlu polimer ve farklı pH değerlerinde hazırlanan SY boyarmadde çözeltisinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

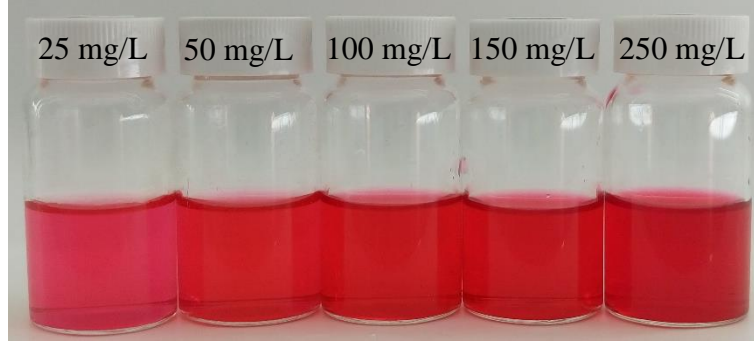
Çizelge 4.66. MS12 kodlu polimer ve 10 mg/L derişimde hazırlanan AR, DR81, MO ve SY boyarmadde karışımlarının 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

AR		DR81		MO		SY	
pH	% w	pH	% w	pH	% w	pH	% w
3,28	81,5	3,23	60,0	3,31	96,9	3,14	91,7
4,20	97,2	4,27	95,8	4,30	95,5	4,12	95,2
5,47	97,1	5,27	99,7	5,48	86,8	5,02	92,2
6,65	96,6	6,47	99,9	6,43	93,5	6,34	64,9
7,64	90,6	7,10	99,0	7,48	89,4	7,23	69,1
8,41	48,4	8,16	96,6	8,54	90,3	8,53	73,8
9,36	12,0	9,19	99,6	9,31	84,9	9,46	42,3
10,29	3,7	10,26	58,0	10,45	30,1	10,34	3,7

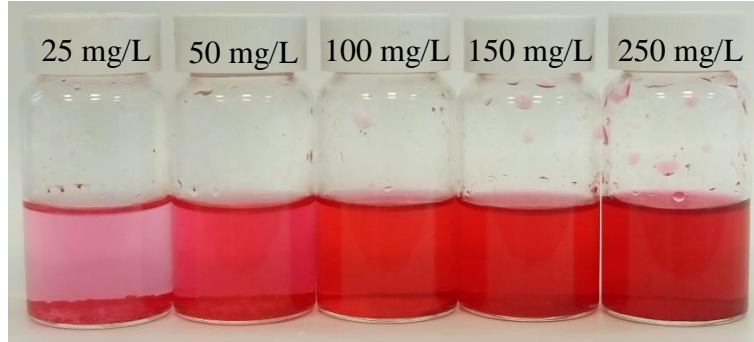
Çalışmanın sonunda elde edilen sonuçlara göre MS12 kodlu polimer AR, MO ve SY boyarmaddelerinde pH 9 altında, DR81 boyarmaddesinde ise her pH değerinde yüksek boyarmadde giderimi sağlamıştır. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda boyarmadde çözeltilerinin pH değerlerinin ayarlanmasına gerek duyulmayıp doğal pH değerlerinde çalışılması uygun olacaktır.

4.5.2. Boyarmadde derişimi değişiminin MS12 kodlu polimerin adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi

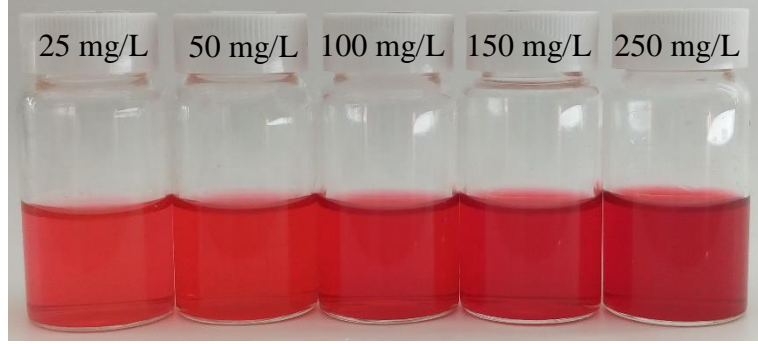
MS12 kodlu polimerin sabit polimer miktarı (0,025 g) kullanıldığında maksimum giderim sağlayabildiği boyarmadde derişimini belirlemek için Şekil 4.153., 4.155., 4.157. ve 4.159.'da görseli verilen 10 mL derişimi 25; 50; 100; 150 ve 250 mg/L olan boyarmadde çözeltileri hazırlanmıştır (çözelti pH değerleri: AR 6,65; DR81 6,47; MO 6,43 ve SY 6,34). Hazırlanan boyarmadde ve polimer karışımları oda sıcaklığında döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. 24 saat sonunda Şekil 4.154., 4.156., 4.158. ve 4.160.'da görseli verilen karışımların UV-vis spektrofotometresinde absorbansları ölçölüp MS12 kodlu polimerin maksimum boyarmadde giderimi sağladığı boyarmadde derişimi belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.67.'de; elde edilen veriler ile çizilen C_i (ppm)- q (mg/g) ve C_i (ppm)-%w grafikleri Ek Açıklama-E: Şekil E.2.'de verilmiştir.



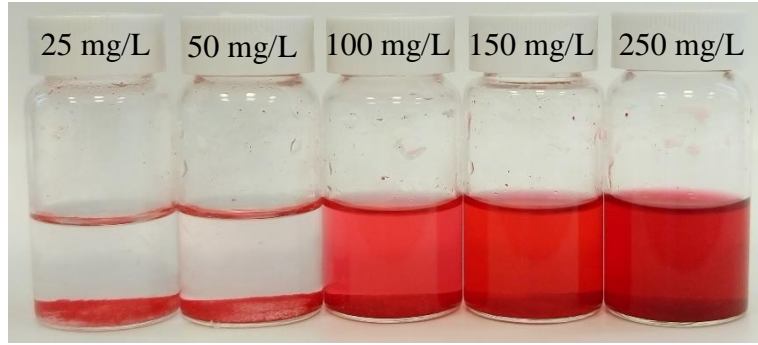
Şekil 4.153. Farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



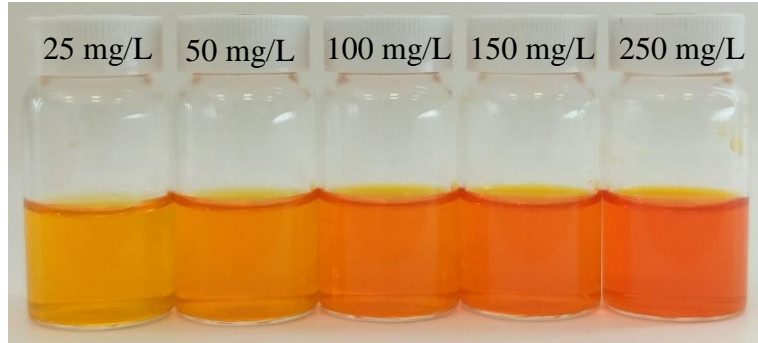
Şekil 4.154. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan AR boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



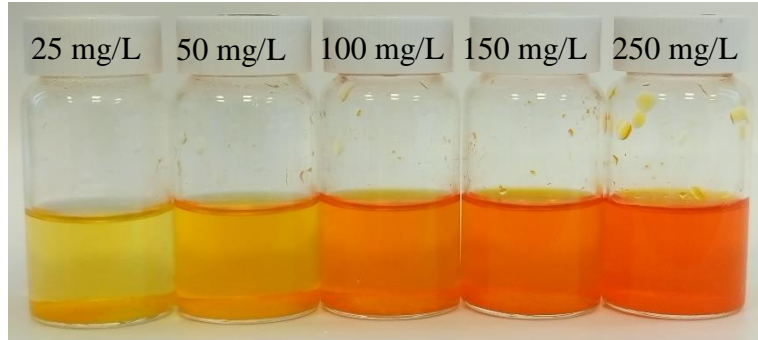
Şekil 4.155. Farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.156. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan DR81 boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



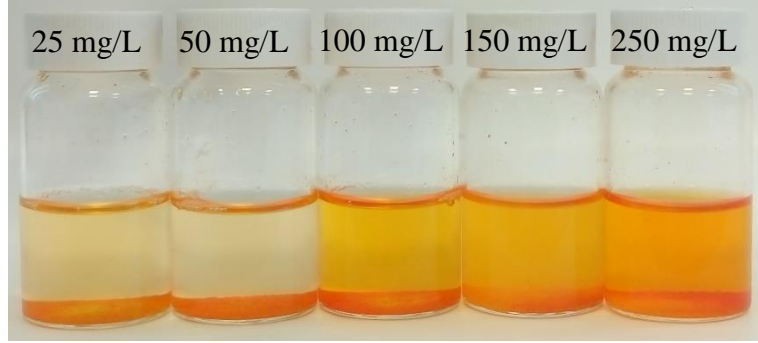
Şekil 4.157. Farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.158. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan MO boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.159. Farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.160. MS12 kodlu polimer içeren farklı derişimlerde hazırlanan SY boyarmadde çözeltilerinin fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

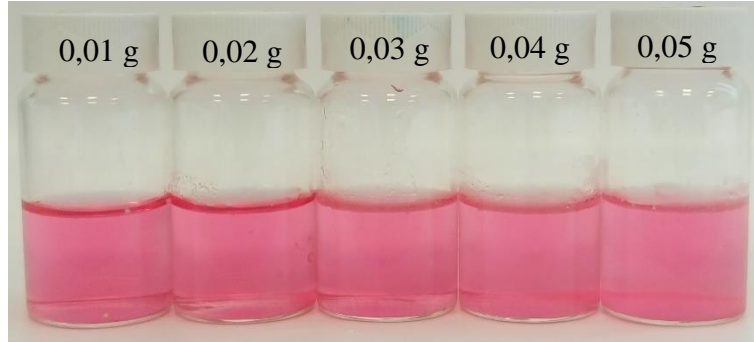
Çizelge 4.67. MS12 kodlu polimeri içeren farklı derişimlerde hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

Boyarmadde derişimi (mg/L)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
25	71,8	98,8	85,1	83,5
50	41,1	98,4	71,3	92,8
100	24,1	78,7	43,3	87,6
150	20,1	66,2	33,6	88,6
250	13,9	30,3	20,8	80,1

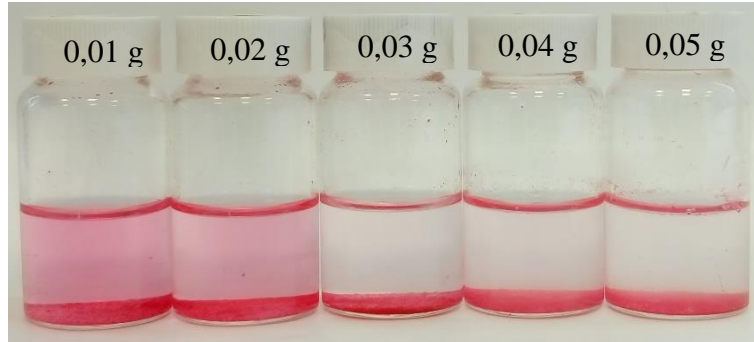
MS12 kodlu polimer ve boyarmadde çözeltilerini içeren karışımlar UV-vis spektrofotometresinde analiz edilirken gerekli derişimlerde Bölüm 4.1.2.'de anlatıldığı gibi seyreltme faktörü kullanılmıştır. Sonuçlar AR boyarmaddesinde 25 mg/L'de; DR81 boyarmaddesinde 150 mg/L'ye kadar en az %65; MO boyarmaddesinde 50 mg/L'ye kadar ve SY boyarmaddesinde ise tüm adsorban miktarlarında yüksek giderime ulaşıldığını göstermiştir.

4.5.3. MS12 kodlu polimerin miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

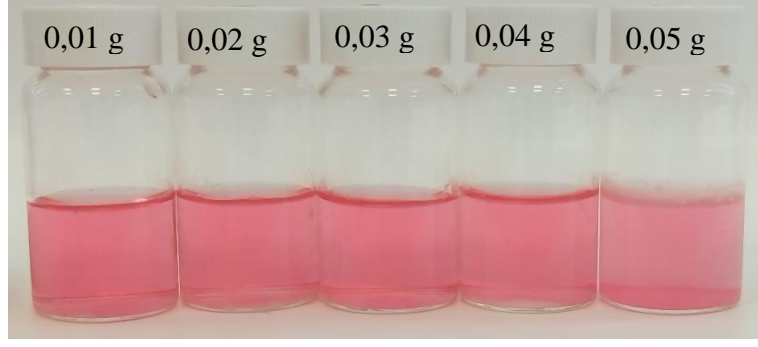
MS12 kodlu polimer ile çalışılabilecek minimum miktarı belirlemek üzere şişelere 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 ve 0,05 g polimer tartılıp üzerlerine 10'ar ml 10 mg/L derişimindeki AR, DR81, MO ve SY boyarmaddeleri eklenmiştir (Şekil 4.161., 4.163., 4.165. ve 4.167.). Karışımlar oda sıcaklığında döner karıştırıcıda etkileşime bırakılmıştır. 24 saat sonunda Şekil 4.162., 4.164., 4.166. ve 4.168.'de fotoğraf görüntüleri verilen çözeltiler UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Kullanılan polimer miktarlarının sağladığı giderim yüzdeleri Çizelge 4.68.'de; elde edilen veriler ile çizilen m (g/L)-q (mg/g) ve m (g/L)-%w grafikleri Ek Açıklama-E: Şekil E.3.'te verilmiştir.



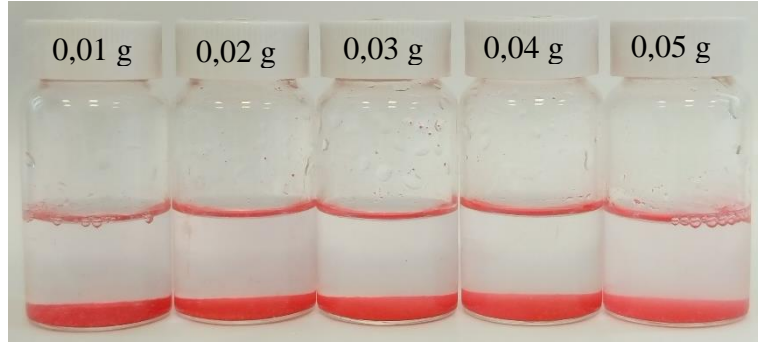
Şekil 4.161. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



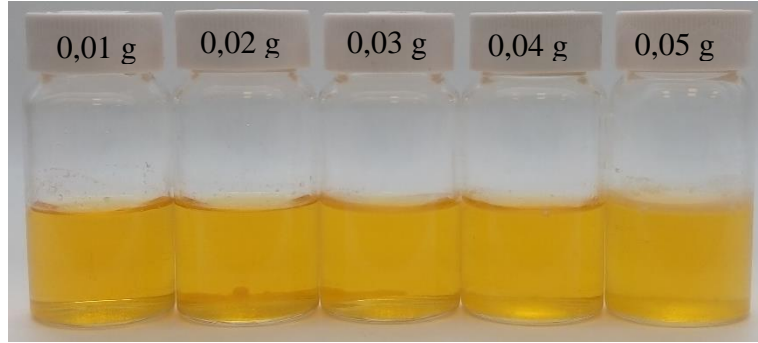
Şekil 4.162. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren AR boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



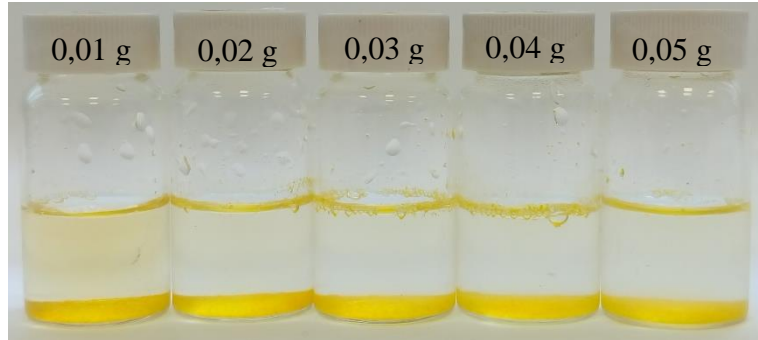
Şekil 4.163. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



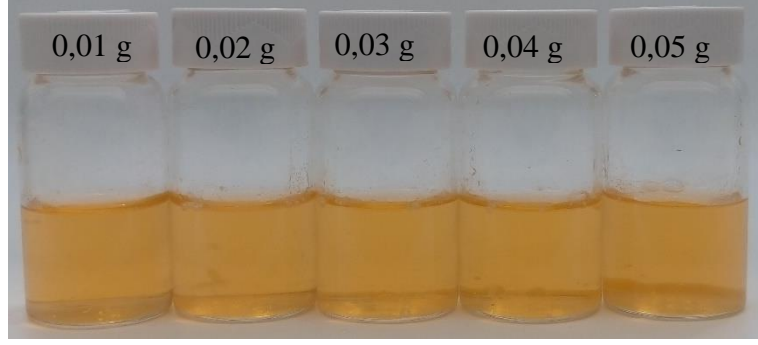
Şekil 4.164. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren DR81 boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.165. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.166. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren MO boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).



Şekil 4.167. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=0 sa).



Şekil 4.168. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren SY boyarmadde çözeltilerinin (10 mg/L) fotoğraf görüntüsü (t=24 sa).

Çizelge 4.68. Farklı miktarlarda MS12 kodlu polimeri içeren boyarmadde çözeltilerinin 24 saat sonundaki giderim yüzdeleri.

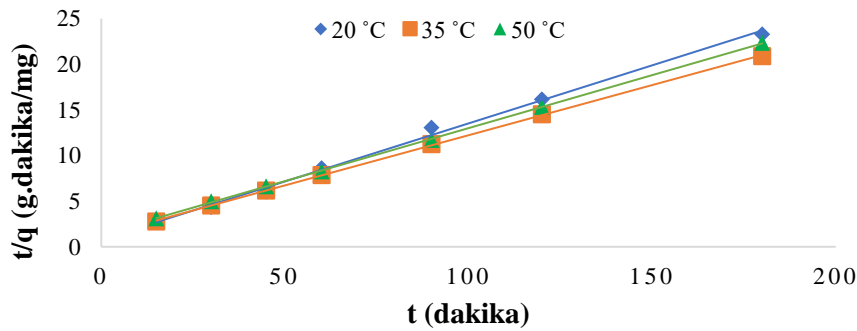
Polimer miktarı (g)	% w			
	AR	DR81	MO	SY
0,01	52,2	92,5	84,3	59,3
0,02	58,0	81,1	86,0	65,9
0,03	72,0	83,0	82,7	72,2
0,04	81,0	87,0	82,1	70,6
0,05	83,0	88,8	85,0	74,8

Çalışmanın sonunda MS12 kodlu polimerin AR ve SY boyarmaddelerindeki adsorpsiyonunda polimer miktarının artmasıyla boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı; DR81 ve MO boyarmaddelerinde ise kullanılan her adsorban miktarında yüksek boyarmadde giderimi sağlandığı gözlenmiştir.

4.5.4. MS12 kodlu polimerin kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları

4.5.4.1. AR boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

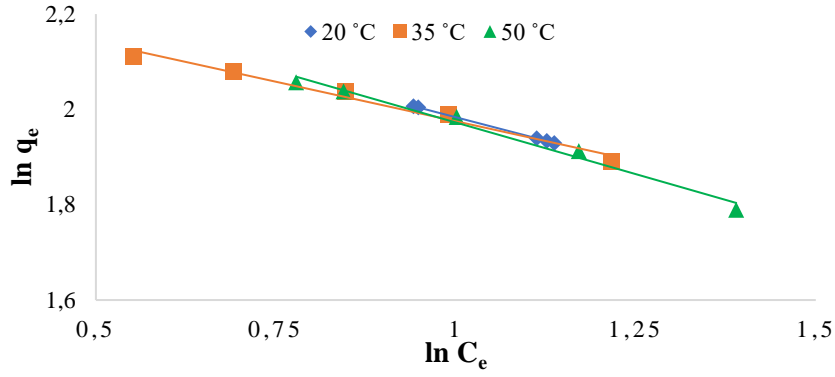
MS12 kodlu polimer ile AR boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonda reaksiyonun kaçınıcı derece kinetik modele uyduğu, adsorpsiyonun izoterm eğrisini ve etkileşimin termodinamik parametrelerini belirlemek amacıyla Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı şekilde deneyler yapılmıştır (çözelti pH: 6,65, çözelti derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, polimer miktarı 0,01 g). Belli zaman aralıklarında karışımdan alınan örnekler UV-vis spektrofotometresinde ölçülerek absorbans değerleri belirlenmiştir. Ölçülen absorbanslar yardımıyla gerekli denklemler (Denklem 2.1-2.8) kullanarak yapılan hesaplamalar sonucu adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik modele ($R^2 > 0,99$; Şekil 4.169.), Freundlich izotermine ($R^2 > 0,99$; Şekil 4.170.) uyum gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.171.'de verilen grafik yardımıyla entropi (ΔS), eğiminden entalpi (ΔH) ve ΔG hesaplanmıştır. Adsorpsiyonuna ait reaksiyon hız sabitleri (k_2), Freundlich izoterm sabitleri (K_F) ve adsorpsiyonun şiddetini (n) belirten sabitler sırasıyla Çizelge 4.69.-4.71.'de verilmiştir. Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-E: Şekil E.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.169. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.69. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

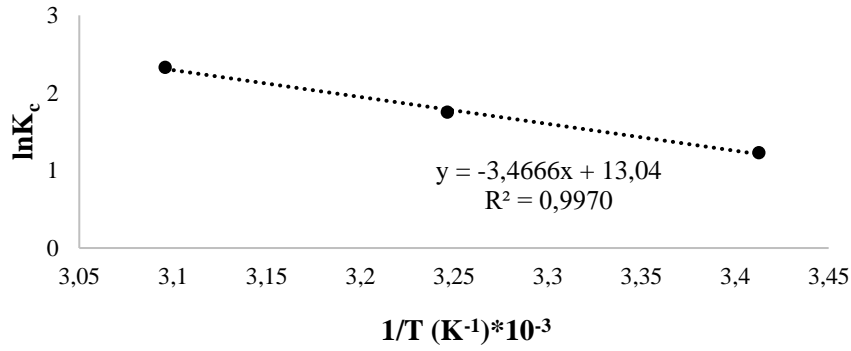
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R^2	$1/q_e$ (g/mg)	k_2 (g/mg.dk)
20	$y = 0,1272x + 0,7950$	0,9965	0,1272	$2,03 \times 10^{-2}$
35	$y = 0,1099x + 1,2284$	0,9998	0,1099	$9,83 \times 10^{-3}$
50	$y = 0,1161x + 1,3899$	0,9998	0,1161	$9,69 \times 10^{-3}$



Şekil 4.170. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.70. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -2,2473x + 4,5371	0,9999	10,77	-2,54
35	y = -1,2407x + 2,6882	0,9920	10,04	-3,013
50	y = -0,5649x + 1,6511	0,9947	11,09	-2,3079



Şekil 4.171. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

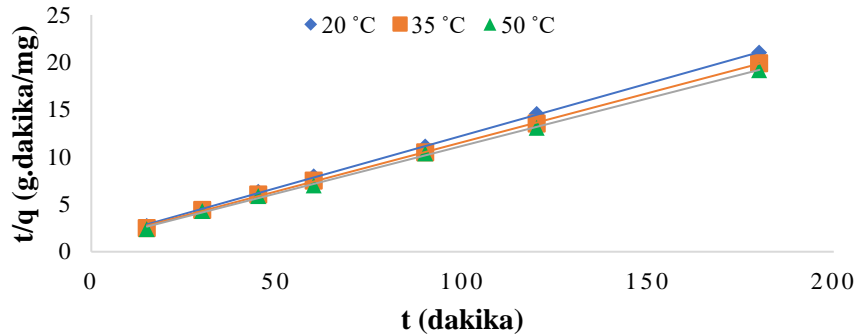
Çizelge 4.71. MS12 kodlu polimerin AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	ln K _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	3,40	1,2253	-2984	28,81	108,41
308	3,25	5,75	1,7503	-4482		
323	3,09	10,25	2,3259	-6246		

Adsorpsiyon sürecinin istemli olduğu ($\Delta G < 0$) görülmektedir. Çalışılan sıcaklıklarda reaksiyon hızları birbirine yakın olup adsorpsiyon şiddeti ve K_F sabitleri yarışır düzeydedir. Bu süreçte sistem endotermik iken ($\Delta H > 0$) polimer yüzeyinin entropisi artmaktadır ($\Delta S > 0$).

4.5.4.2. DR81 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

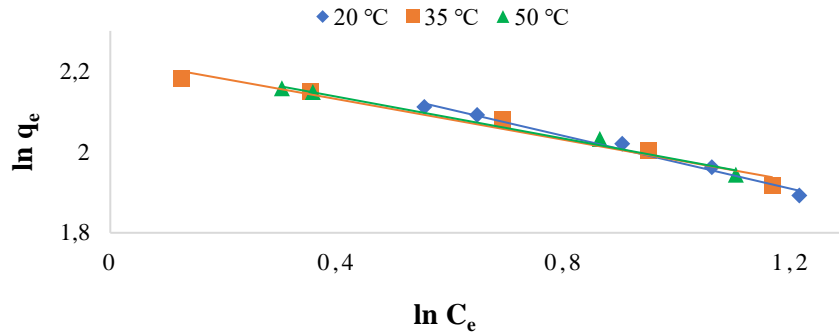
MS12 kodlu polimer ile DR81 boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyon reaksiyonunun kaçınıcı derece kinetik izlediği, uyduğu izoterm modeli ve termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla deneyler, grafikler ve sonrasındaki gerekli hesaplamalar Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi yapılmıştır (çözelti pH: 6,47; çözelti derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, polimer miktarı 0,01 g). Şekil 4.172. ve 4.173.'te verilen deneysel sonuçlara ait grafikler MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda reaksiyonun ikinci-derece kinetik model ve izoterm de Freundlich izotermine uyum sağladığını göstermiştir ($R^2 > 0,99$, deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-E: Şekil E.5.'te verilmiştir). Bu grafikler yardımıyla adsorpsiyona ait sabitler Çizelge 4.72. ve 4.73.'te belirtilmiştir. Şekil 4.174.'te verilen farklı sıcaklıklardaki denge sabitinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen denklem yardımı ile de adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanıp Çizelge 4.74.'te verilmiştir.



Şekil 4.172. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.72. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

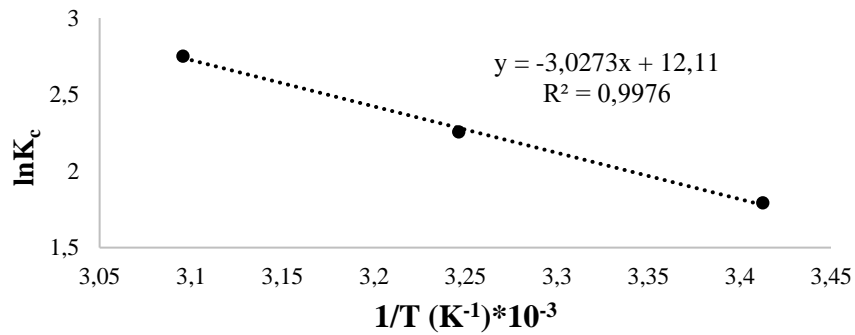
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1103x + 1,2324	0,9997	0,1103	9,87x10 ⁻³
35	y = 0,1037x + 1,2003	0,9994	0,1037	8,96x10 ⁻³
50	y = 0,1004x + 1,1446	0,9987	0,1004	8,81x10 ⁻³



Şekil 4.173. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.73. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,3268x + 2,3012	0,9961	9,98	-3,0600
35	y = -0,2519x + 2,2316	0,9985	9,31	-3,9698
50	y = -0,2593x + 2,2406	0,9981	9,40	-3,8565



Şekil 4.174. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

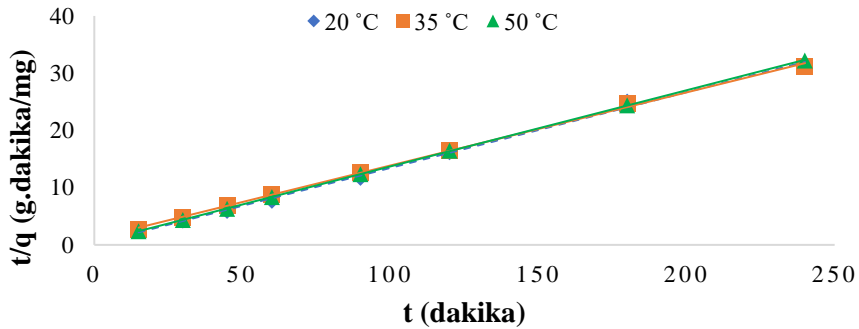
Çizelge 4.74. MS12 kodlu polimerin DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	5,99	1,7905	-4361	25,16	100,68
308	3,25	9,52	2,2540	-5771		
323	3,09	15,66	2,7515	-7389		

Çalışılan tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon süreci istemli ve endotermiktir. Reaksiyon hızları ve adsorpsiyon şiddetleri birbirine oldukça yakındır. Sisteme sıcaklık uygulamadan da boyarmadde adsorpsiyonu kolaylıkla sağlanabilir.

4.5.4.3. MO boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

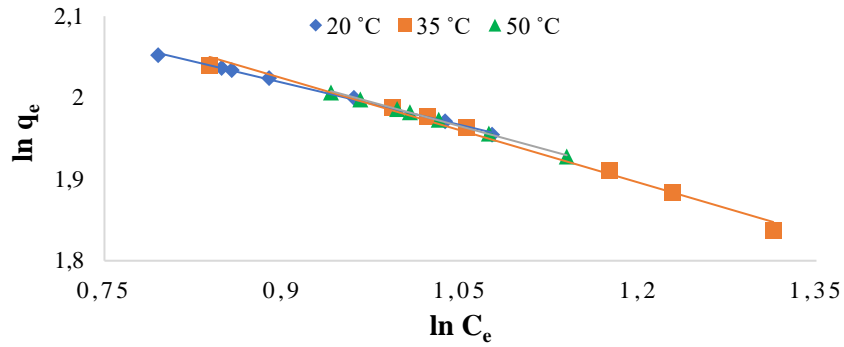
MS12 kodlu polimer ile MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonun kaçınıcı derece kinetik model izlediği, adsorpsiyonun uyduğu izoterm modeli ve adsorpsiyona ait termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı gibi deneyler gerçekleştirip, grafikler ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır (çözelti pH değeri 6,43; çözelti derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 10 mL, polimer miktarı 0,01 g'dır). Deneye ait grafikler Şekil 4.175.-4.177.'de; bu grafikler yardımıyla hesaplanan adsorpsiyona ait sabitler ve termodinamik parametreler ise Çizelge 4.75.-4.77.'de verilmiştir. Deneysel veriler MS12 kodlu polimer ve MO boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik model ve Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir ($R^2 > 0,99$). Deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-E: Şekil E.6'da belirtilmiştir.



Şekil 4.175. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.75. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

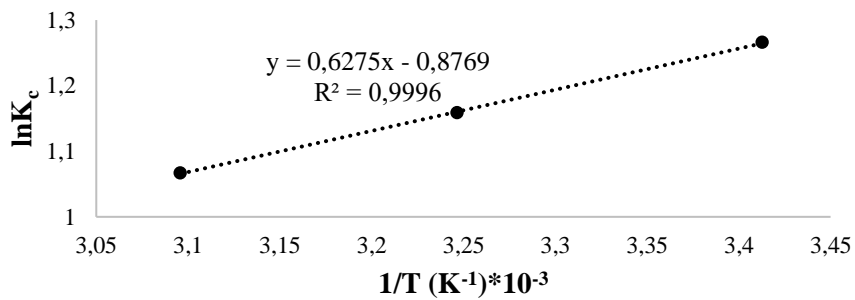
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1324x + 0,2127	0,9974	0,1324	8,24x10 ⁻²
35	y = 0,1277x + 1,0987	0,9990	0,1277	1,48x10 ⁻²
50	y = 0,1331x + 0,4032	1,0000	0,1331	4,39x10 ⁻²



Şekil 4.176. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.76. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki deneysel Freundlich izoterm denklemleri ve sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,3464x + 2,3303	0,9976	10,28	-2,8868
35	y = -0,4265x + 2,4078	0,9908	11,11	-2,3447
50	y = -0,3964x + 2,3811	0,9981	10,82	-2,5227



Şekil 4.177. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

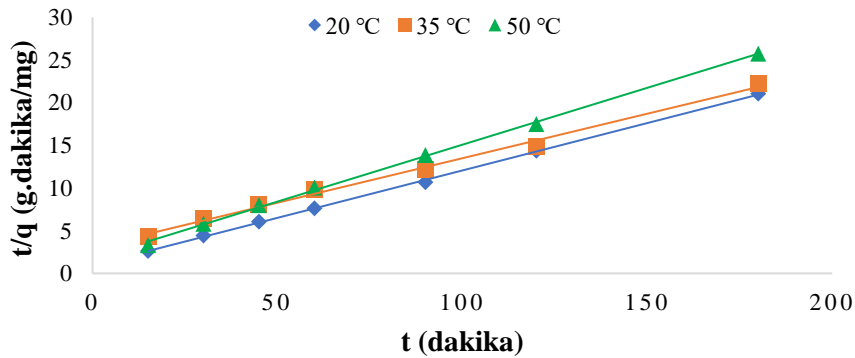
Çizelge 4.77. MS12 kodlu polimerin MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	3,54	1,2656	-3083	-5,22	-7,29
308	3,25	3,18	1,1581	-2965		
323	3,09	2,90	1,0668	-2864		

MO boyarmaddesi adsorpsiyonunda sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabiti ve n değerinde azalma, dolayısıyla polimer yüzeyine adsorbe olan boyarmadde moleküllerinin azlığından dolayı $\Delta S < 0$ görülmüştür. $\Delta H < 0$ değeri de sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

4.5.4.4. SY boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

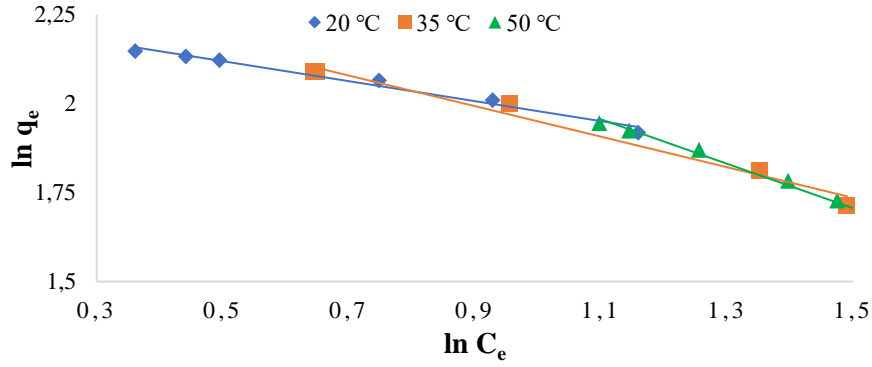
MS12 kodlu polimer ile SY boyarmaddesi arasındaki adsorpsiyon reaksiyonuna ait kinetik denklem, izoterm modeli ve termodinamik parametreler Bölüm 4.1.4.1.'de anlatıldığı şekilde belirlenmiştir. Deneye ait grafikler Şekil 4.178.-4.180.'de verilmiş olup, grafikler adsorpsiyonun sırasıyla yalancı-ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izotermine uygunluğunu göstermektedir ($R^2 > 0,99$; deneysel sonuca uyum göstermeyen grafikler Ek Açıklama-E: Şekil E.7.'de belirtilmiştir). MS12 kodlu polimer ve SY boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait deneysel sabitler ve termodinamik parametreler Çizelge 4.78.-4.80.'de verilmiştir.



Şekil 4.178. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.78. MS12 kodlu polimerin farklı sıcaklıklardaki SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci derece denklemleri ve reaksiyon hız sabitleri.

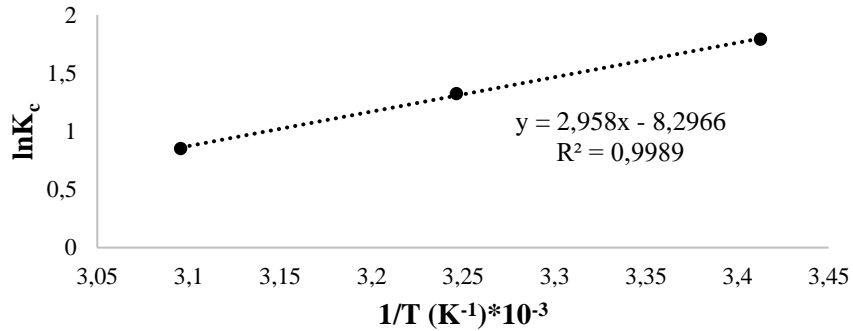
Sıcaklık (°C)	Yalancı-ikinci derece denklem	R ²	1/q _e (g/mg)	k ₂ (g/mg.dk)
20	y = 0,1111x + 0,9543	0,9995	0,1111	1,29x10 ⁻²
35	y = 0,1043x + 3,0677	0,9942	0,1043	3,55x10 ⁻³
50	y = 0,1333x + 1,7486	0,9987	0,1333	1,02x10 ⁻²



Şekil 4.179. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre çizilen grafikler.

Çizelge 4.79. MS12 polimerinin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Sıcaklık (°C)	Freundlich denklemi (deneysel)	R ²	K _F (L/g)	n
20	y = -0,2808x + 2,2601	0,9954	9,58	-3,5613
35	y = -0,4296x + 2,38	0,9920	10,80	-2,3277
50	y = -0,6251x + 2,6439	0,9930	14,07	-1,5997



Şekil 4.180. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait 1/T-ln K_c grafiği.

Çizelge 4.80. MS12 kodlu polimerin SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

T (K)	1/T (K ⁻¹)*10 ⁻³	K _c	lnK _c	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/mol.K)
293	3,41	5,99	1,7905	-4361	-24,59	-68,97
308	3,25	3,76	1,3249	-3392		
323	3,09	2,34	0,8520	-2288		

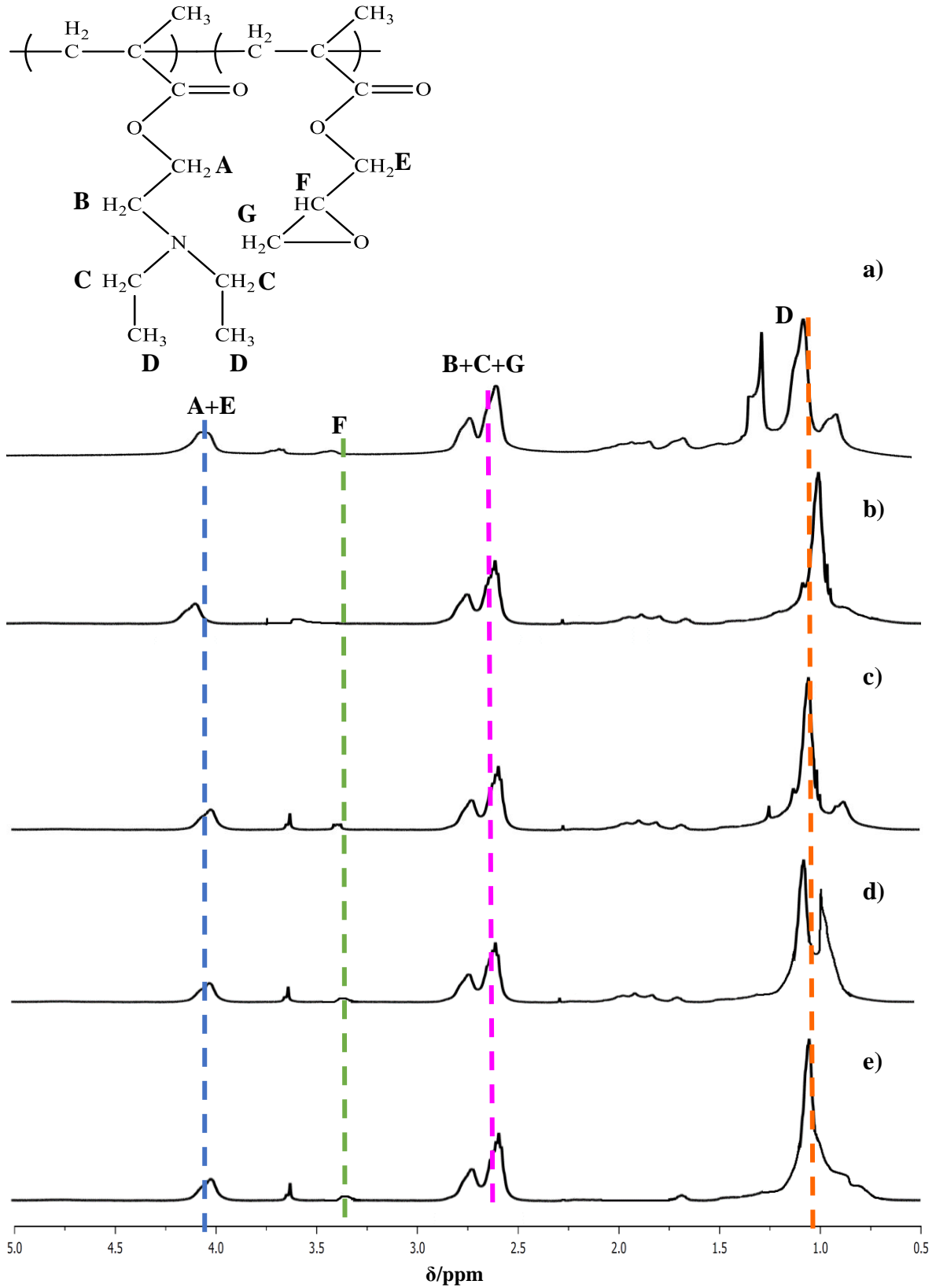
SY boyarmaddesi adsorpsiyonunda sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabitinin azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla Freundlich izoterm grafiğinin eğim ve kesim noktasına bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla n değerinin azaldığı, K_F sabitinin arttığı gözlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda sistem istemli (ΔG<0) görülmektedir ancak sayısal değerler karşılaştırıldığında sıcaklığın artması ΔG değerinin pozitif olmasa da artmasına neden olmuştur. Yani düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha verimli olabileceği söylenebilir. Yine ΔH değerinin negatif olması boyarmadde adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu, ΔS<0 olması da çözültiden boyarmadde moleküllerinin uzaklaşmadığını göstermektedir.

4.5.5. Polimerlerin geri kazanım çalışmaları

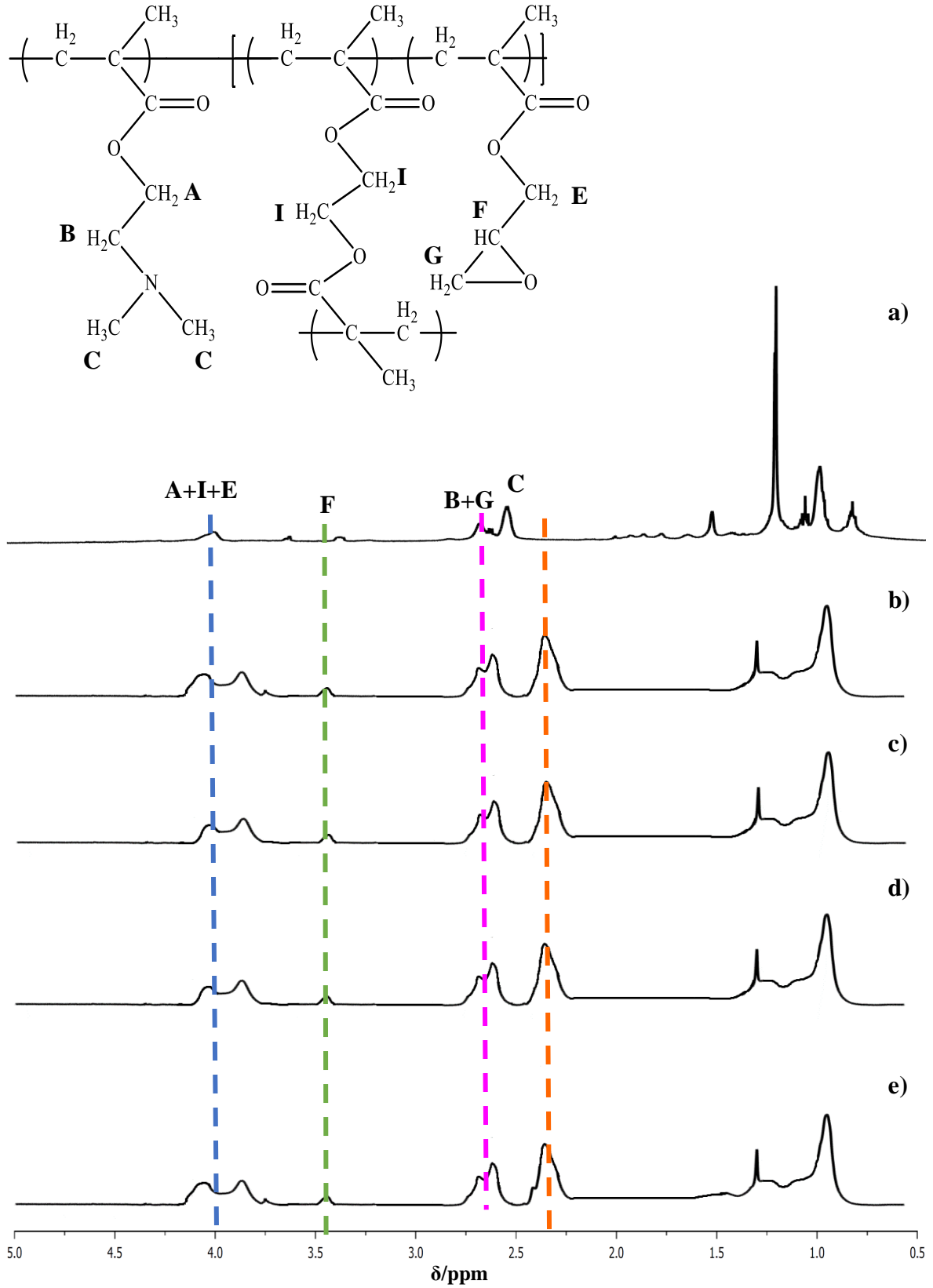
Boyarmadde moleküllerini adsorplayan polimeri, boyarmaddeden arındırarak temiz bir şekilde geri kazanımını sağlayabilmek, adsorban maliyeti açısından oldukça önemlidir. Çalışmanın bu aşamasında, çözelti ortamından polimere adsorbe olan boyarmadde moleküllerini uzaklaştırarak polimerin geri kazanımı amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda boyarmaddenin polimere adsorpsiyonu gerçekleşikten sonra geri kazanım sırasında boyarmaddenin çözelti fazında kaldığı ancak polimerin çöktüğü uygun bir ortam seçilmesi planlanmıştır.

Sentezlenen polimerler, çözelti pH değeri 2'ye kadar düşürüldüğünde tamamen çözünmektedir. Çözelti pH değeri 10'un üzerine çıkarıldığında ise polimer çökme eğilimi göstermektedir. Bu şekilde boyarmadde molekülleri çözeltide kalırken geri kazanılması amaçlanan polimerler çökmüş bir şekilde elde edilebilir. Bu amaçla MS03, MS06, MS10, MS11 ve MS12 kodlu polimerlerinin her biri AR, DR81, MO ve SY boyarmaddelerini adsorpladıktan sonra mevcut bulunan adsorban yüzeyine tutunmuş boyarmadde molekülleri içeren katı, damla damla derişik asit (HCl) eklenip oda sıcaklığında 1000 rpm'de karıştırılarak birkaç saat içinde çözünmesi sağlanmıştır. Tam çözünme sağlandıktan sonra çözelti ortamına damla damla derişik baz (NaOH) ilave edilerek polimer çöktürülmüştür. Gerekli takdirde askıda kalan polimer parçacıkları santrifüj ile çöktürülüp boyarmadde renginden arınıncaya kadar bazik su ile yıkanmıştır. Elde edilen katı polimer liyofilizatör yardımıyla kurutulduktan sonra GPC ve ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ancak burada geri kazanılan polimerlerin GPC ile karakterizasyonu mümkün olamamıştır. Çünkü derişik asit ve baz uygulamasından sonra polimerin THF çözücüsünde çok zor hatta çok az çözünmesi en büyük engel olmuştur. Geri kazanılan polimerin kısmen çözünmüş hali cihaza verilmeden filtrelendikten sonra bile çözeltinin bulanık yapısını koruması, filtreden çok zor geçmesi gibi nedenler kolonu tıkama riskini arttırmaktaydı. Nitekim, bu şekilde cihaza verilen numune kolon basıncını çok fazla arttırdığından analiz sonucu güvenilir olmayıp, geri kazanılan polimerlerin GPC ile karakterizasyonu doğru bir şekilde yapılamamıştır. Geri kazanılan polimerin karakterizasyonu bu tür riskleri taşımamasından dolayı ¹H NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Geri kazanılan polimerlerin ¹H NMR spektrumları Şekil 4.181.-4.185.'te verilmiştir.

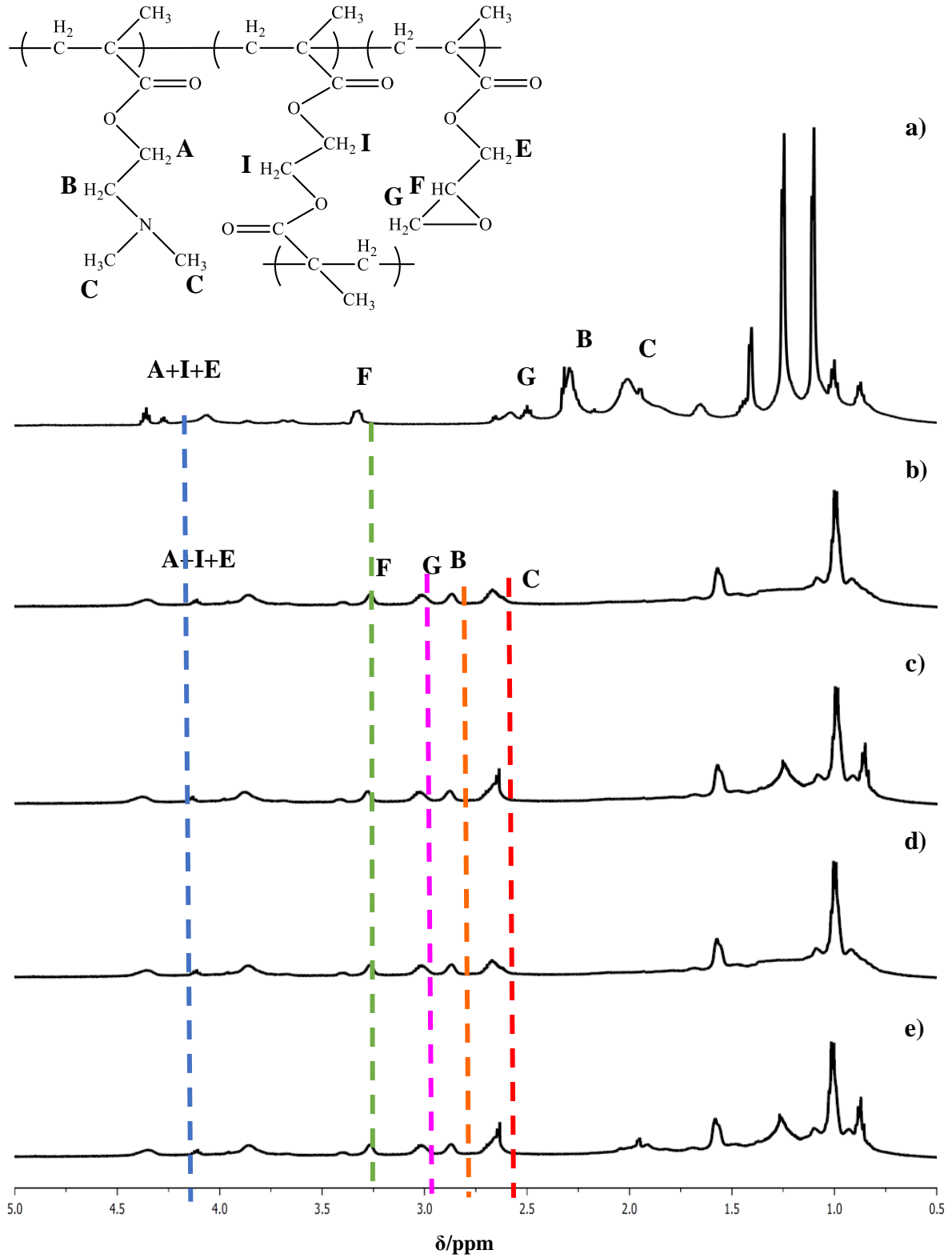
MS03 kodlu polimerin ^1H NMR spekturumunda her proton bir harf ile simgelenmiştir. “a” spekturumu boyarmadde adsorpsiyonu çalışması yapılmadan önceki polimerin ^1H NMR spekturumunu göstermektedir. “b, c, d ve e” spektrumları sırasıyla AR, DR81, MO ve SY boyarmaddelerinin desorpsiyonu sonrası geri kazanılan polimerin ^1H NMR spekturumudur. Burada spektrumlar arasında şekilsel benzerlikler olduğu gibi kimyasal kaymalar da mevcuttur. Bu kaymaların nedeni; polimerlerin geri kazanımı sırasında kullanılan kimyasal maddeler, çözüp çöktürme işlemi, tez çalışması süresince polimer sentezi ve geri kazanımı arasında geçen süreye bağlı olarak polimer yapısının değişmesi, NMR spektroskopisi çözücüsünün yeni veya eski olması, hazırlama ortamının değişmesi gibi nedenler sayılabilir. Geri kazanılan polimer spekturumunun şekilsel olarak benzerliğinin yanında polimer bloklarının DP değerleri de önemlidir. DP değerlerini hesaplamak için elimizde geri kazanılan polimerde uç grup analizi yapabilmek amacıyla sağlıklı veri bulunmamasından dolayı spekturumdaki tüm piklerin genel integral alanları alınarak kıyaslama yapılmıştır. Örneğin adsorpsiyon öncesi MS03 kodlu polimere ait A+E pikinin integral alanı yaklaşık 50 hesaplanırken, desorpsiyon sonrası bu pikin integral alanı yaklaşık 47 hesaplanmıştır. Yine aynı şekilde B+C+G piki adsorpsiyon öncesi integral alanı yaklaşık 135 iken desorpsiyon sonrası bu alan 130 hesaplanmıştır. Desorpsiyon sonrası tüm polimerlere ait ^1H NMR spekturumları bu şekilde analiz edilmiştir. Hem ^1H NMR spekturumlarının görüntüsü hem de polimerlere ait hesaplanan integral alan değerleri desorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Kopolimerlere ait spesifik sayısal değerler elde edilemediğinden hesaplanan integral alanı değerleri spekturumlar üzerindeki yapılarda gösterilmemiştir.



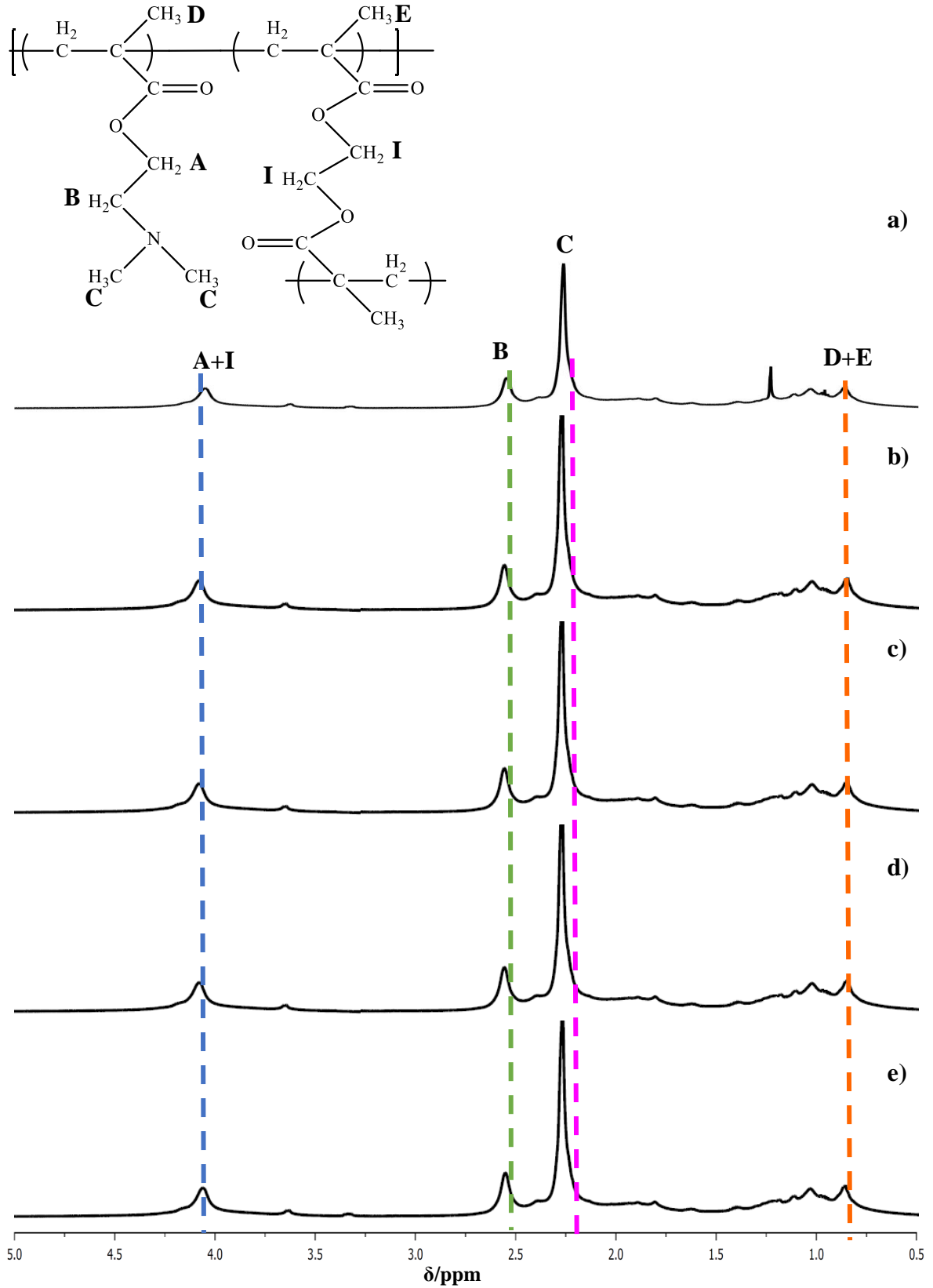
Şekil 4.181. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS03 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası.



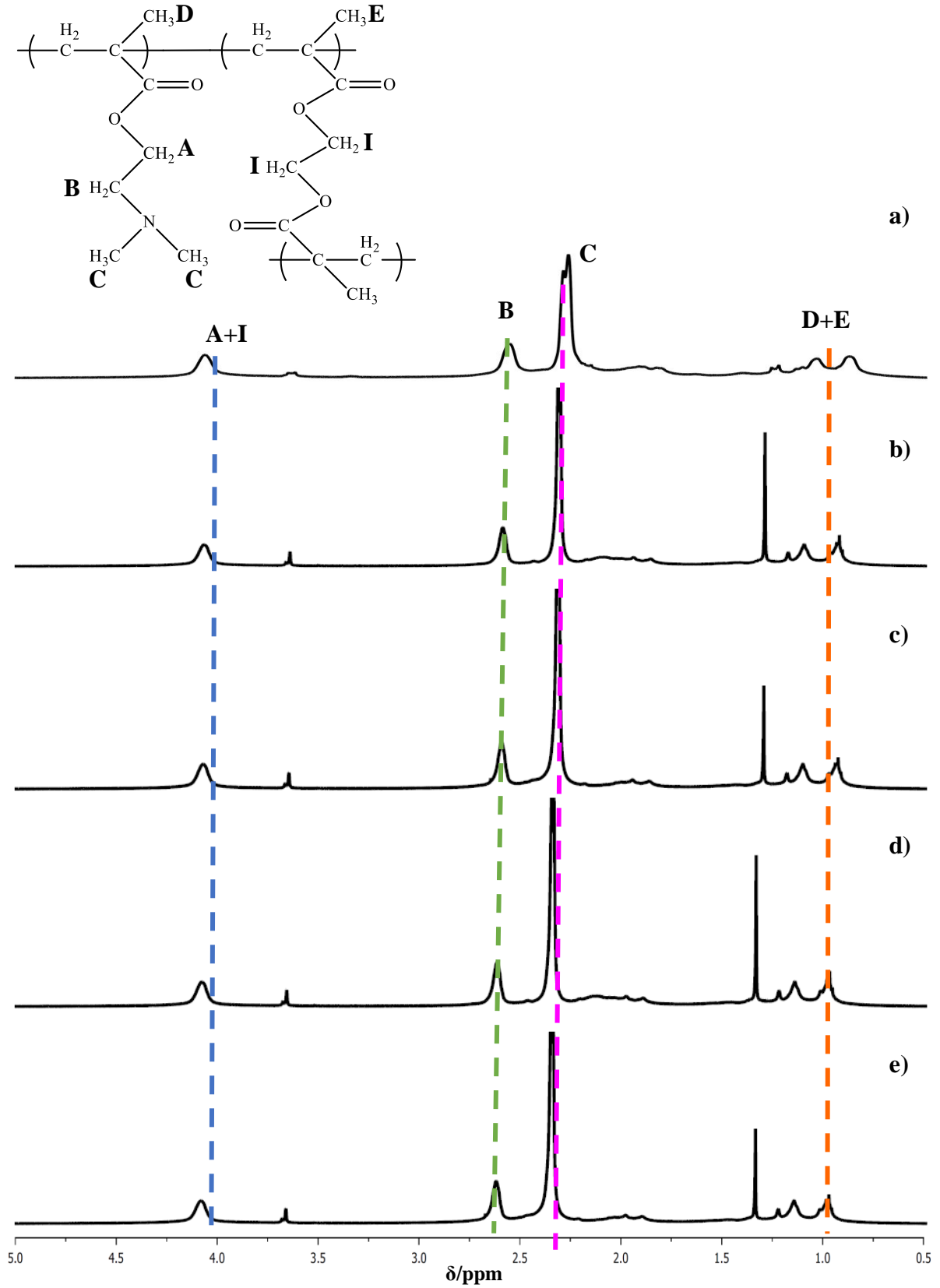
Şekil 4.182. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS06 polimerinin desorpsiyon sonundaki ¹H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası.



Şekil 4.183. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS10 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası.



Şekil 4.184. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS11 polimerinin desorpsiyon sonundaki ^1H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası.



Şekil 4.185. Boyarmadde moleküllerini adsorplayan MS12 polimerinin desorpsiyon sonundaki ¹H NMR spektrumu: a) Boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, b) AR boyarmaddesinin, c) DR81 boyarmaddesinin, d) MO boyarmaddesinin ve e) SY boyarmaddesinin desorpsiyonu sonrası.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında DMA, DEA, DPA, GMA ve EGDMA monomerleri kullanarak farklı morfolojilere sahip 20 adet farklı oranlarda yoğun çapraz bağlı yıldız polimer grup transfer polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan polimerlerin boyarmadde adsorpsiyon özelliklerini incelemek amacıyla bir ön çalışma yapılmıştır. Ön çalışmanın sonuçlarına bakılarak %50'nin üzerinde boyarmadde giderim yüzdesi sağlayabilen polimerler ile çalışılmasına karar verilmiştir. Boyarmadde adsorpsiyonu çalışılan polimerlerin karakterizasyonu ¹H NMR spektroskopisi ve GPC ile yapılmış, polimerizasyon dereceleri % mol olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin boyarmadde adsorban yüzeyi olarak kullanılabilirliğini göstermek amacıyla AR, DR81, MO ve SY gibi anyonik boyarmaddeler ile çalışılmıştır. Bahsedilen adsorpsiyon çalışmaları boyarmadde çözeltisinin pH değeri etkisi, boyarmadde derişimi değişiminin etkisi ve adsorban miktarı değişiminin etkisi incelenerek yapılmıştır. Bu tür değişken parametrelerde her bir polimer için çalışılabilecek optimum deney koşulları başarılı bir şekilde belirlenmiştir. Çalışmanın devamında ise yine her bir polimerin adsorpsiyonuna ait kinetik model, izoterm eğrileri ve termodinamik parametreler gerekli denklemler yardımıyla hesaplanmıştır. Bu deneysel çalışmaların sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- ✓ MS03 kodlu polimerin (PDEA-*b*-PGMA) en etkin boyarmadde adsorpsiyonu gösterdiği pH değerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde AR, DR81 ve SY boyarmaddelerinde maksimum giderim yüzdesi asidik pH değerine sahip çözeltilerde gözlenirken MO boyarmaddesinde her pH değerinde yüksek giderim yüzdesi neredeyse %100 boyarmadde giderimi sağlanmıştır. Bunun nedeninin AR, DR81 ve nispeten SY boyarmaddelerinin büyük ve karmaşık bir molekül formülüne sahip olmasından dolayı, sterik engellemeler nedeniyle çapraz bağlanmış polimerlerin fonksiyonel grupları ile elektrostatik olarak zayıf bir şekilde etkileşim göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. MO boyarmaddesi, bahsedilen diğer üç boyarmaddeye göre daha küçük moleküler yapıya sahip olduğundan boyarmadde-polimer etkileşimi ile adsorpsiyonda daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu üç boyarmadde için de en iyi adsorpsiyonların asidik pH değerinde gözlenmesi ise; asidik pH

değerindeki çözeltide polimer yüzeyleri DMA bloğundaki azot atomunun protonlanması sonucunda pozitif yüklerle yüklenerek anyonik boyarmadde ile elektrostatik olarak daha iyi etkileşim gerçekleştirip adsorpsiyonu kolaylaştırdığı şeklinde yorumlanmıştır.

- ✓ MS03 kodlu polimerinin maksimum boyarmadde giderimi sağlayabildiği derişimi belirlemek için yapılan çalışmalarda AR, DR81 ve SY boyarmaddeleri için 100 mg/L'ye kadar yüksek giderim yüzdesini gösterirken MO boyarmaddesi için bu değer 50 mg/L olarak görülmüştür. Diğer üç boyarmaddenin çözeltileri bir önceki çalışma göz önünde bulundurulduğunda asidik pH değerine getirildiğinden MO boyarmaddesinin adsorpsiyonu diğer boyarmaddelere göre daha düşük kalmıştır.
- ✓ Çalışılabilecek minimum adsorban miktarını belirlemek için yapılan çalışmada tüm boyarmaddelerin adsorpsiyonunda 0,01 g adsorban kullanıldığında dahi yüksek giderim yüzdesi sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Fakat özellikle AR ve DR81 boyarmaddelerinde %100 boyarmadde giderimine ulaşmak için polimer miktarının arttırılması gerekmektedir.
- ✓ MS06 kodlu polimerin [PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-GMA)] adsorpsiyonuna pH etkisi araştırılmış ve AR, DR81 ve SY boyarmaddelerinde en yüksek giderim yüzdesi asidik pH değerinde gözlenirken MO boyarmaddesinde her pH değerinde yüksek giderim yüzdesi (~%95) sağlanmıştır.
- ✓ MS06 kodlu polimerinin boyarmadde adsorpsiyonunda boyarmadde derişiminin etkisi incelendiğinde; AR ve DR81 ve SY boyarmaddeerinde sterik engellemeler nedeniyle ancak 25 mg/L derişimde yüksek giderim sağlayabilirken, MO boyarmaddesinde 50 mg/L derişime kadar yüksek giderim sağlamıştır.
- ✓ MS06 polimeri ile çalışılabilecek minimum adsorban miktarını belirlemek için yapılan çalışmalarda ise normal olarak AR ve DR81 boyarmaddelerinde adsorban miktarının arttıkça giderim yüzdesinin arttığını (%w: 33,40-63,00 aralığında değişmektedir), MO ve SY boyarmaddelerinde ise 0,01 g'da dahi yüksek giderim (%w: 87,05-98,40 aralığında) sağlanabildiğini göstermiştir.
- ✓ MS10 kodlu polimerin (PDMA-*b*-PEGDMA-*b*-PGMA) boyarmadde adsorpsiyonuna boyarmadde çözelti pH değerinin etkisi incelendiğinde; AR, MO ve SY boyarmaddelerinde

her pH değerinde yüksek giderim yüzdesi sağlanırken, DR81 boyarmaddesinde ise asidik pH değerinde en yüksek giderim yüzdesi gözlenmiştir. Bunun nedeni ise daha önce bahsedildiği gibi asidik çözeltide protonlanan DMA atomu sayesinde pozitif yük kazanan polimer ve yüzeylerinin anyonik boyarmadde ile etkileşiminin kolaylaşıp adsorpsiyonu olumlu etkilemesi şeklinde açıklanabilir. Bu sonucun sadece DR81 boyarmaddesinde görülmesi ise; DR81 boyarmaddesinin kullanılan diğer boyarmaddelere göre molekül formülünde asimetrik bir yapının olması ve sterik engelin fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

- ✓ MS10 kodlu polimerin değişen boyarmadde derişimi ile adsorpsiyonu incelendiğinde ise AR ve DR81 ve SY boyarmaddeleri düşük derişimde (25 mg/L) boyarmadde giderimi sağlarken, MO boyarmaddesi daha yüksek derişimlerde (100 mg/L) yüksek giderim yüzdesi (%w>%70) sağlamıştır.
- ✓ MS10 kodlu polimer ile çalışılabilecek minimum adsorban miktarı AR ve DR81 boyarmaddelerinde 0,04 g; SY boyarmaddesi için 0,02 g ve MO boyarmaddesi için ise 0,01 g olarak belirlenmiştir.
- ✓ MS11 kodlu polimerin [P(DMA-*st*-EGDMA)] adsorpsiyonuna çözelti pH değerinin etkisi incelendiğinde, AR, DR81, SY ve MO boyarmaddelerinin hemen hemen hepsinde pH 10 değerinin altında yüksek giderim yüzdesine sahip olduğu grlmştir.
- ✓ Boyarmadde derişimi değişiminin etkisine bakıldığında MS11 polimerinin AR ve SY boyarmaddeleri için 50 mg/L'de, MO boyarmaddesi için 100 mg/L'de ve DR81 boyarmaddesi için ise tüm derişimlerde yüksek giderim sağlandığını göstermiştir.
- ✓ Uygun polimer miktarının belirlenmesi çalışmasının sonunda AR ve MO boyarmaddeleri için 0,01 g'da yaklaşık %70 boyarmadde giderimi sağlanırken SY boyarmaddesi için polimer miktarının artışı ile boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı gözlenmiştir (SY boyarmaddesi için en etkin miktar 0,02 g'dır). DR81 boyarmaddesi için ise 0,01g'da çözelti fazındaki tüm boyarmaddenin polimere adsorbe olduğu (%w ~100) grlmştir.

- ✓ MS12 kodlu polimerin (PDMA-*b*-PEGDMA) adsorpsiyonda pH değeri etkisi incelendiğinde AR, MO ve SY boyarmaddelerinde pH 9 altında, DR81 boyarmaddesinde ise her pH değerinde yüksek boyarmadde giderimi sağlamıştır.
- ✓ Farklı derişimler bulunan boyarmadde çözeltilerinden MS12 kodlu polimer AR boyarmaddesinde 25 mg/L'de; DR81 boyarmaddesinde 150 mg/L'ye kadar en az %65; MO boyarmaddesinde 50 mg/L'ye kadar ve SY boyarmaddesinde ise tüm adsorban miktarlarında yüksek boyarmadde giderimine ulaşmıştır.
- ✓ MS12 kodlu polimerin AR ve SY boyarmaddelerindeki adsorpsiyonunda polimer miktarının artmasıyla boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı; DR81 ve MO boyarmaddelerinde ise kullanılan her adsorban miktarında yüksek boyarmadde giderimi sağladığı gözlenmiştir.
- ✓ Son olarak sentezlenen 5 polimer (MS03, MS06, MS10, MS11 ve MS12) ve tüm boyarmaddeler (AR, DR81, MO ve SY) ile yapılan kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalarda boyarmadde-polimer arasındaki adsorpsiyonun yalancı-ikinci derece kinetik ve Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir ($R^2 > 0,99$). Yalancı-ikinci derece kinetik modele uyan adsorpsiyonlarda çoğu zaman sıcaklık arttırıldıkça reaksiyon hız sabitinin (k_2) arttığı görülmektedir. Bu da boyarmadde-polimer arasındaki adsorpsiyonun endotermik olduğunu, sıcaklık artışı ile sistemin daha çabuk dengeye ulaştığını göstermektedir. Freundlich izotermine uygunluk gösteren adsorpsiyonlarda ise adsorban yüzeylerinin homojen olmadığı ve adsorpsiyonun çok tabakalı yüzeylerde gerçekleştiği söylenebilir. Adsorpsiyonlara ait termodinamik parametreler hesaplandığında, ΔH 'ın pozitif olduğu durumlar adsorpsiyonun endotermik olduğu, ΔG 'nin negatif olduğu sıcaklıklarda ise adsorpsiyon herhangi bir itici kuvvete ihtiyaç duymadan kendiliğinden gerçekleştiği söylenebilir. Adsorpsiyonun çözelti fazından katı polimer yüzeyine olmasından dolayı genel olarak pozitif entropi değerleri ile karşılaşılmıştır.
- ✓ Yoğun çapraz bağlı yıldız polimerlerin yapısal farklılıkları nedeniyle boyarmadde adsorplama özelliklerinde de farklılıklar görülmüştür. Özellikle GMA monomeri içeren polimerlerde epoksi halkasının açılmasıyla DMA bloklarındaki azot atomundan bağlanma gerçekleşip, zaten oldukça yoğun çapraz bağlı yıldız yapının daha kompleks olduğu, bu

nedenle karakterizasyonda çözünme gücü çekildiği düşünölmektedir. Tabi bu kompleks yapı etkileşimi düşürdüğü için boyarmadde adsorpsiyonunu da olumsuz yönde etkilemiştir.

- ✓ Adsorpsiyon çalışmaları ve bu çalışmaların değerlendirilmesinde genellikle sonuçlar giderim yüzdesi (%w) olarak verilmiştir. Bunun nedeni yeteri kadar yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q) değerine ulaşamamızdan kaynaklanmaktadır. Çoğu adsorpsiyon çalışmalarımızda %100 boyarmadde giderimi sağladık ancak yüksek q değerlerine elde edemedik. Bunun nedeni q değerinin hesaplama formülüne bağlı olarak kullandığımız polimer miktarının fazla olması, adsorpsiyon için çalışılan boyarmadde derişimi veya hacminin az olması ya da polimer yüzeyinin yeteri kadar gözenekli olmamasından kaynaklandığı düşünölmektedir.
- ✓ Tüm sonuçlar göz önüne alındığında özellikle DMA içerikli polimerlerin boyarmadde adsorpsiyonunda önemli bir üstünlük kurduğu açıkça ortada bir sonuçtur. EGDMA ile çapraz bağlanan DMA blokları içeren polimerlerin, yapılan her deneyde çok kısa sürede dengeye ulaştığı yani neredeyse boyarmaddenin tamamını yaklaşık 2 saatte adsorpladığı kolaylıkla söylenebilir. Herhangi bir pH değeri ayarlanmasına gerek duyulmadan az miktarda adsorban kullanarak yüksek derişimlerde boyarmadde giderimi sağladığı yapılan deney sonuçlarında raporlanmıştır.
- ✓ Tez çalışmasının son aşaması olan polimerin geri kazanımında ise sentezlediğimiz polimerlerin pH duyarlılıklarından yararlanıp çözüme-çöktürme yöntemiyle çalışmalar yapılmıştır. Boyarmadde ve polimerden oluşan katının, derişik HCl ile asitlendirilmiş ortamda uzun süre 1000 rpm'de karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Çözünen polimer, çözeltinin pH değeri derişik NaOH ile bazik bölgeye çekilerek çöktürölmüştür. Elde edilen katı polimer çözelti ortamından süzölerek veya gerekli durumlarda santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra yeteri kadar bazik suyla yıkanmıştır. Ardından liyofilizatör ile kurutulan polimer ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. ¹H NMR spektrumları polimerlerin boyarmadde adsorpsiyonundan önce alınan başarılı bir şekilde geri kazanıldığını göstermektedir. Ancak elde kalan boyarmadde çözeltileri UV-vis spektrofotometresinde analiz edilirken kayde değer bir sonuca ulaşamamıştır. Çünkü pH değerlerinin değışimi ile yapısında bir miktar da olsa polimer kalıntısı kalması maksimum absorbans gösterdiği değeri değıştirdiğinden doğru sonuçlar elde edilememiştir.

- ✓ Sonuç olarak yoğun çapraz bağı yıldız polimerler sentezlenmiş ve boyarmadde adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmışlardır. Yüksek boyarmadde giderim yüzdelerine ulaşılmıştır. Son aşamada polimerlerin geri kazanım çalışmaları başarılı bir şekilde yapılmıştır. Bu sayede polimerleri adsorpsiyon çalışmalarında tekrar kullanmak mümkün olabilecektir. Sonuçta; zamandan, polimer üretim maliyetinden, iş gücünden tasarruf sağlanacak ve işlem daha ekonomik hale getirilebilecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdel-Halim, E.S., 2013, Preparation of starch/poly(*N,N*-Diethylaminoethyl methacrylate) hydrogel and its use in dye removal from aqueous solutions, *Reactive and Functional Polymers*, 73, 1531-1536.
- Aboua, K. N., Yobouet, Y. A., Yao, K. B., Gone, D.L., Trokourey, A., 2015, Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macore fruit, *Journal of Environmental Management*, 156, 10-14.
- Ainsworth, C., Chen, F., Kuo. Y., 1972, Ketene alkyltrialkylsilyl acetals: synthesis, pyrolysis and NMR studies, *J Organomet Chem*, 46, 59-71.
- Akar, S. T., Özcan, A. S., Akar, T., Özcan, A., Kaynak, Z., 2009, Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, *Desalination*, 249, 757-761.
- Allen, S., Koumanova B., 2005, Decolourisation of water/wastewater using adsorption, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 175-192.
- Arica, M. Y., Soydogan, H. and Bayramoglu, G., 2010, Reversible immobilization of *Candida rugosa* lipase on fibrous polymer grafted and sulfonated p(HEMA/EGDMA) beads, *Bioprocess Biosyst Eng*, 33, 227-236.
- Baines, F.L., 1995, D. Phil. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a Review, *Bioresource Technology*, 58, 217-227.
- Bannerjee K. G., Hogan-Esch T.E., 1993, Stereochemistry of polymerization of triphenylmethyl and diphenylmethyl methacrylate under group-transfer conditions, *Macromolecules*, 26, 926-932.
- Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M.Y., 2009, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chem Eng J*, 152, 339-346.
- Bardajee, G.R., Hooshyar, Z.J., 2013, Novel potentially biocompatible nanoporous hydrogel based on poly ((2-dimethylaminoethyl) methacrylate) grafted onto salep: synthesis, swelling behavior and drug release study, *Journal of Polymer Research*, 20, 67.
- Bayramoglu, G., Karagoz, B., Altintas, B., Arica, M. Y., Bicak, N., 2011, Poly(styrene–divinylbenzene) beads surface functionalized with di-block polymer grafting and multi-modal ligand attachment: performance of reversibly immobilized lipase in ester synthesis, *Bioprocess Biosyst Eng*, 34, 735-746.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bayramoglu, G., Arica, M. Y., 2012, Removal of reactive dyes from wastewater by acrylate polymer beads bearing amino groups: isotherm and kinetic studies, *Society of Dyers and Colourists, Color Technol*, 129, 114-124.
- Cai, T., Yang, Z., Li, H., Li, A., Cheng, R., 2013, Effect of hydrolysis degree of hydrolyzed polyacrylamide grafted carboxymethyl cellulose on dye removal efficiency, *Cellulose*, 20, 2605-2614.
- Crini, G., 2006 Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Dabrowski, A., 2001, Adsorption-from theory to practice, *Adv Colloid Interface Sci*, 93, 135.
- Dawood, S., Sen, T.K., 2012, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Research*, 46, 1933-1946.
- Dicker, I. B., Cohen, G. M., Farnham, W. B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y., 1990, Oxyanions Catalyze Group-Transfer Polymerization To Give Living Polymers, *Macromolecules*, 23, 4034-4041.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E. D., Sogah, D.Y., 1987, Oxyanion catalysis of group transfer polymerization, *Polym Preprints, ACS, Div Polym Chem*, 28, 106-107.
- Du, J. R., Zhao, J., 2004, Properties of poly (*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone positively charged composite nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 239, 183-188.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30, 953-971.
- Gao, H., Zhao, S., Cheng, X., Wang, X., Zheng, L., 2013, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 223, 84-90.
- Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M. H., Aaqhari, A. R., 2014, Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 17-28.
- Ghoneim, M. M., El-Desoky H. S., Zidan N. M., 2011, Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions, *Desalination*, 274, 22-30.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gupta, V.K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review, *J Environ Manage*, 90(8), 2313-42.
- Hertler, W. R., Rajanbabu, T.V., Sogah, D.Y., Ovenall D.W. and Reddy G.S., 1988, Group transfer polymerization with polyunsaturated esters and silyl polyenolates, *J Am Chem Soc*, 110, 5841-5853.
- Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Webster, O. W., Trost. B. M., 1984, Group-Transfer Polymerization 3. Lewis Acid Catalysis, *Macromolecules*, 17, 1415-1417
- Ibrahim, S., Is, F., Ang, H., Wang, S., 2010, Adsorption of anionic dyes in aqueous solution using chemically modified barley straw, *Water Science Technology J Int Assoc Water Pollut Res*, 62, 1177.
- Jenkins, A.D., Maxfield, D., Dos Santos, C.G., Walton, D.R.M., Stejskal, J., Kratochvil, P., 1992, Enolate-initiated dispersion polymerization, *Macromol Chem, Rapid Commun*, 13, 61-63.
- Junnarkar, N., Murty, D. S., Bhatt, N. S., Madamwar, D., 2006, Decolorization of diazo dye Direct Red 81 by a novel bacterial consortium, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 22, 163-168.
- Kant, R., 2012, Adsorption of dye eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method, *J Water Resour Prot*, 4, 93-98.
- Kannan, N., Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, 25-40.
- Li, S., Zhang, H., Feng, J., Xu, R., Liu, X., 2011a, Facile preparation of poly(acrylic acid-acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution, *Desalination*, 280, 95-102.
- Li, S., Liu, X., Huang, W., Li, W., Xia, X., Yan, S., Yu, J., 2011b, Magnetically assisted removal and separation of cationic dyes from aqueous solution by magnetic nanocomposite hydrogels, *Polym Adv Technol*, 22, 2439-2447.
- Moller, M.A., Augenstein M., Dumont, E., Pennewiss, H., 1991, Controlled synthesis and characterization of statistical and block copolymers by group transfer polymerization, *New Polymeric Mater*, 2, 315-328.
- Mykytiuk J., Armes S.P., Billingham N.C., 1992, Group-transfer polymerization of benzyl methacrylate: A convenient method for synthesis of near-monodisperse poly(methacrylic acid)s, *Polym Bull*, 29,139-145.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

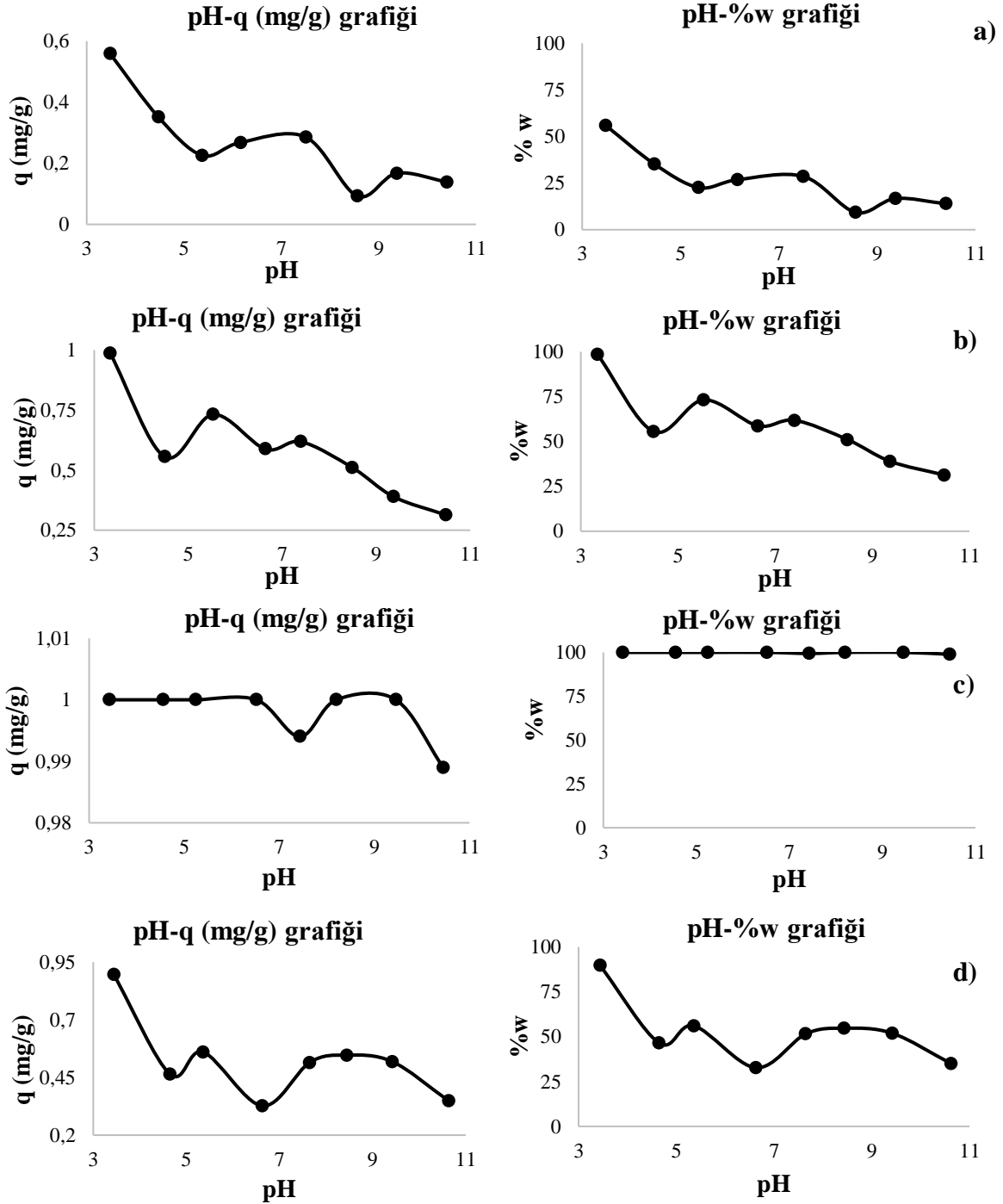
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Sapag, K., Gargc, V.K., Lago, R.M., 2003, Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Appl Clay Sci*, 22, 169-177.
- Patrickios, C.S., Hertler, W.R., Abbott, N.L., Hatton, T.A., 1994, Diblock, ABC triblock, and random methacrylic polyampholytes: synthesis by group transfer polymerization and solution behavior, *Macromolecules*, 27, 930-937.
- Paulino, A.T., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Campese, G.M., Muniz, E.C., Nozaki, J., 2006, Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide, *J Colloid Interface Sci*, 301, 55-62.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Salama, A., Shukry, N., El-Sakhawy, M., 2015, Carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, 73, 72-75.
- Saleh, T. A., Gupta, K. V., 2012, Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 371, 101-106.
- Salleh, M.A.M., Abdul Karim, W.A.W., Idris A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280, 1-13.
- Sitz, H.D., Speikamp, H.D., Bandermann F., 1988, Group transfer polymerization of methylmethacrylate in acetonitrile, 1. initiation by [(1-methoxy-2-methyl)-1-propenyloxy]-trimethylsilane, *Macromol Chem*, 189, 429-435.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W., 1984, Polymer architecture control in group transfer polymerization, *ACS Polym Prepr*, 25(2), 3-9.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster O.W., Cohen, G.M., 1987, Group transfer polymerization-polymerization of acrylic monomers, *Macromolecules*, 20, 1473-1488.
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review, *Journal of Environmental Manage*, 91, 1915-1929.
- Wang, M., Wang, L., 2013, Characterization and Congo Red uptake capacity of a new lignocellulose/organic montmorillonite composite, *Desalination and Water Treatment*, 6, 272-282.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

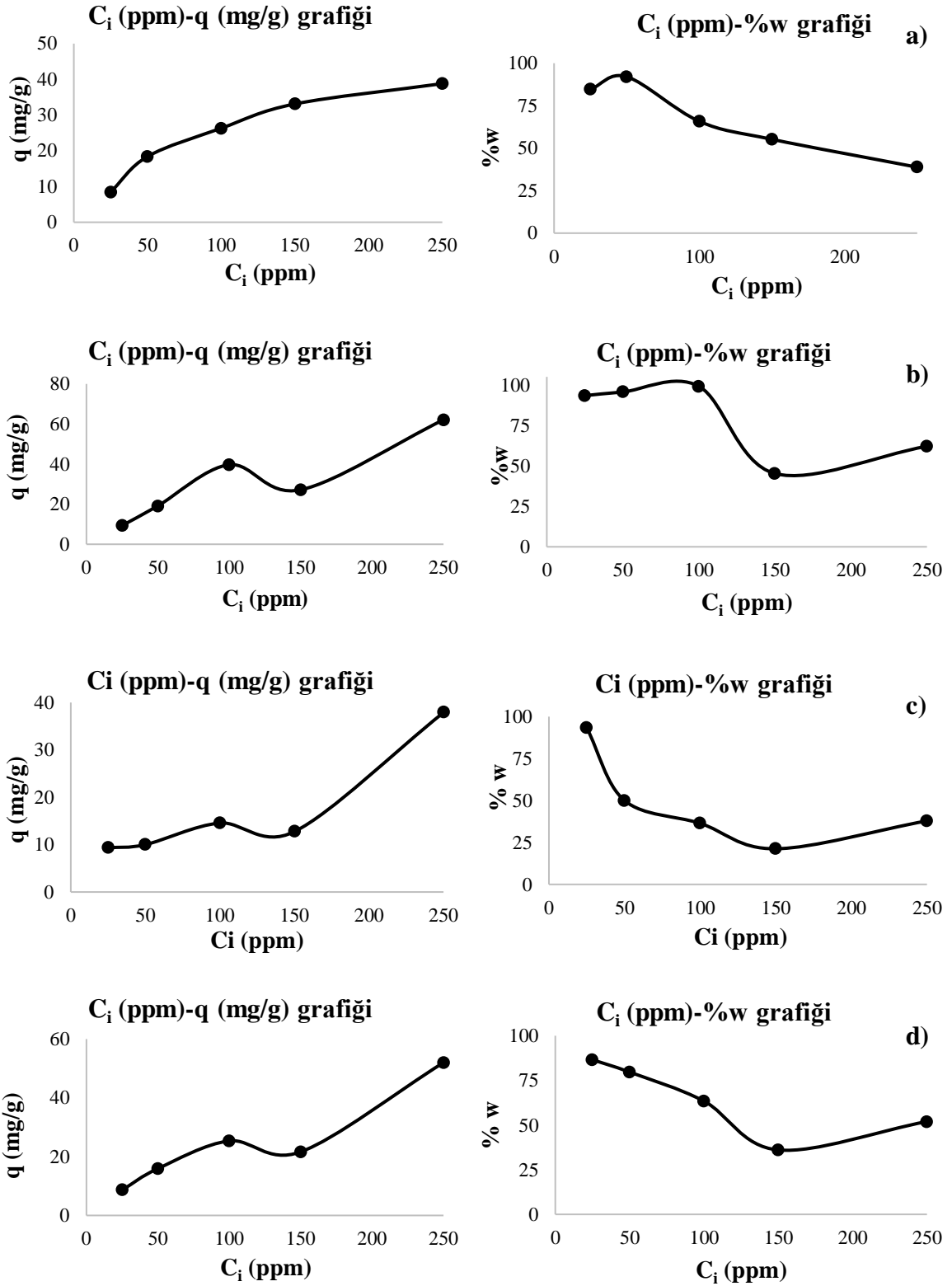
- Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B., RajanBabu, T.V., 1983, Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators, *J Am Chem Soc*, 105, 5706-5708.
- Webster, O.W., Sogah, D.Y., 1987, NATO ASI. Ser., Ser. C., Recent Adv Mech Synth Aspects Polym, 215, 3.
- Zhang, J., Zhou, Q., Ou, L., 2012, Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite, *J Chem Eng Data*, 67, 412-419.
- Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lopicque, F., Leclerc, J.-P., 2013, Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Separation and Purification Technology*, 108, 215-222.

EK AÇIKLAMALAR

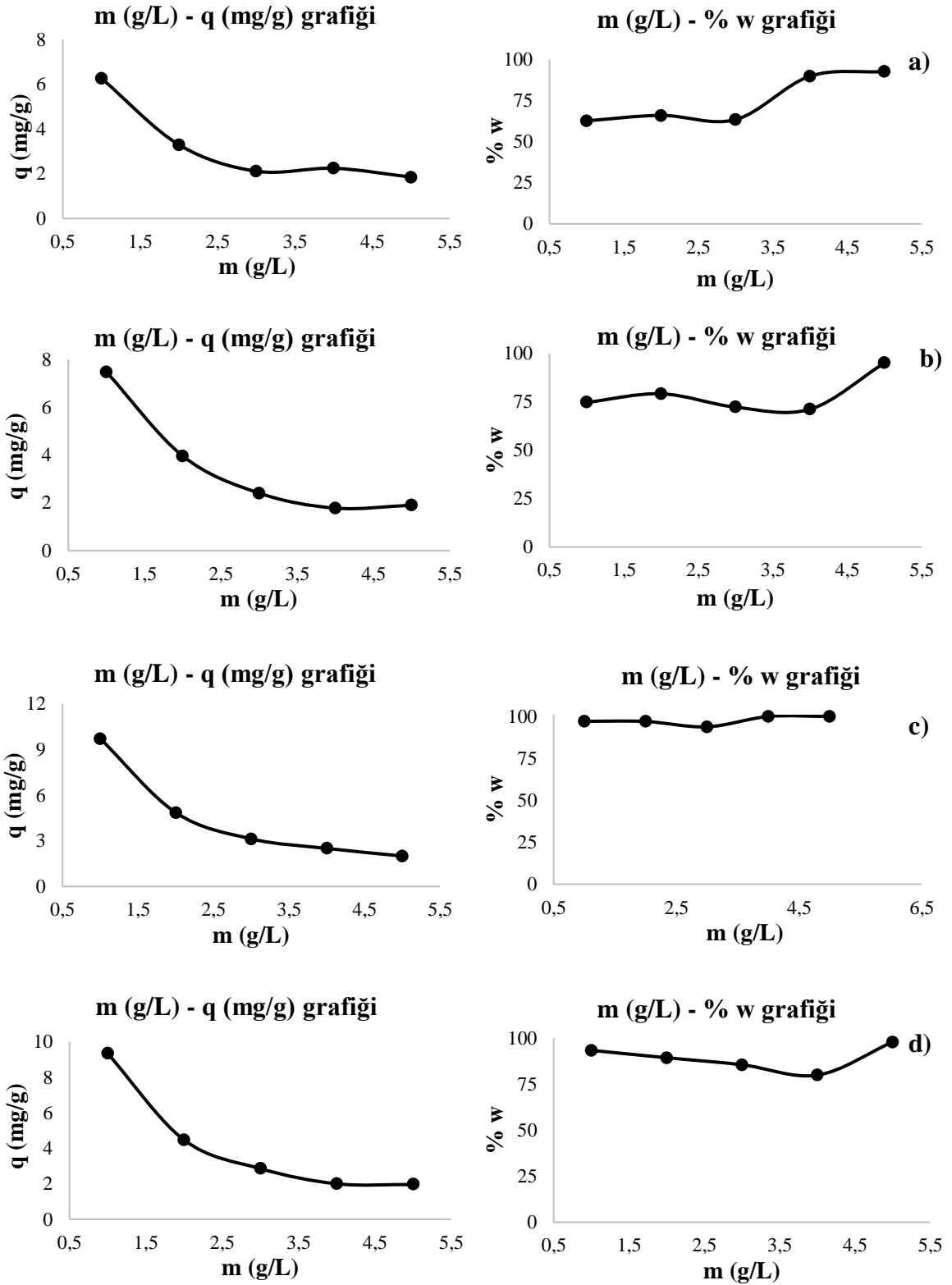
Ek Açıklama-A: MS03 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler



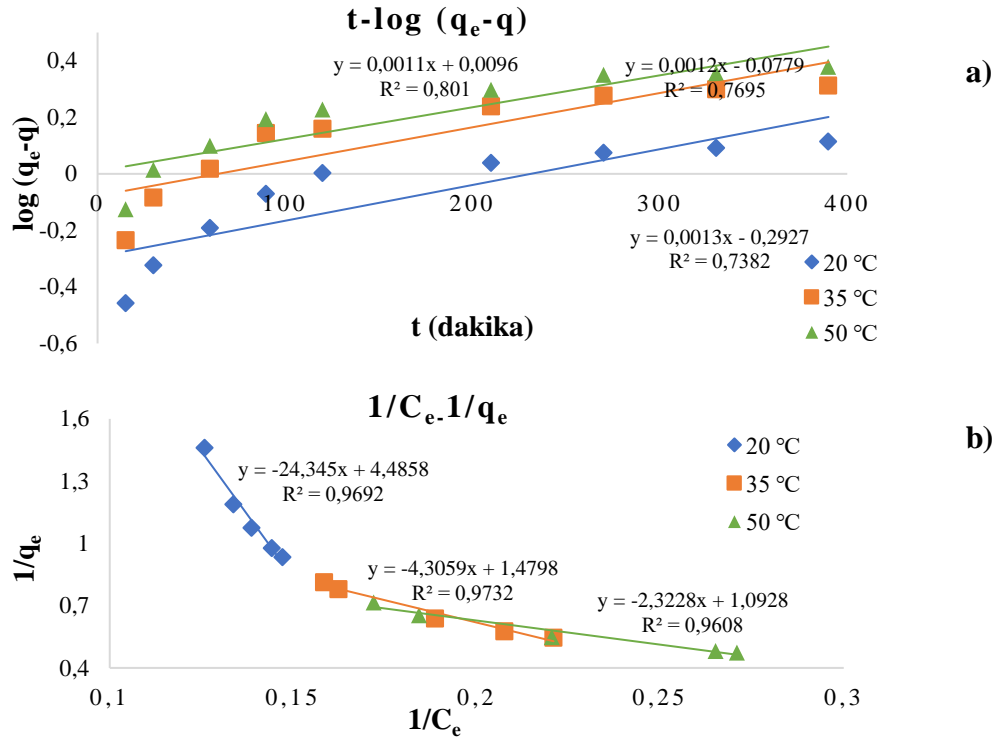
Şekil A.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değışiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



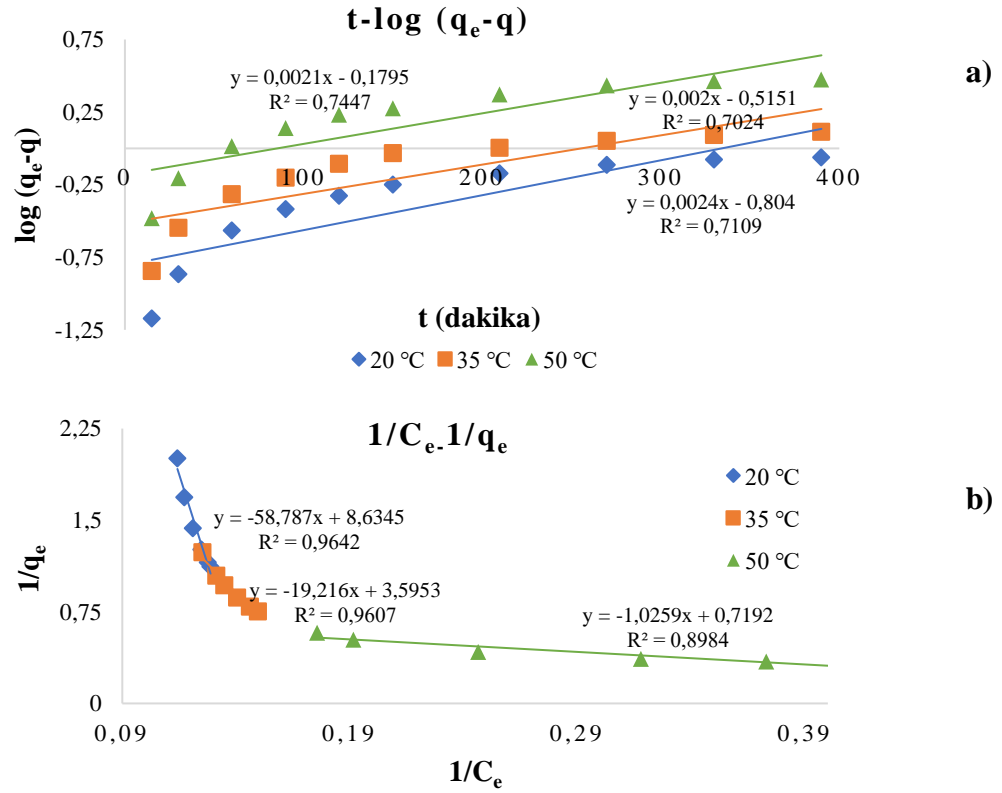
Şekil A.2. Boyarmadde derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



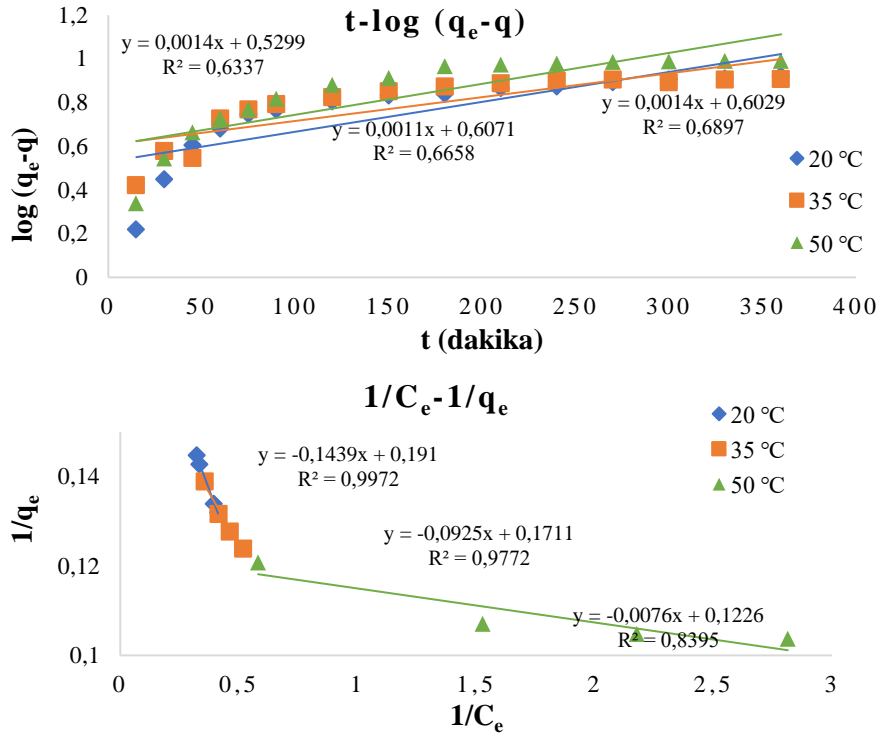
Şekil A.3. Polimer miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



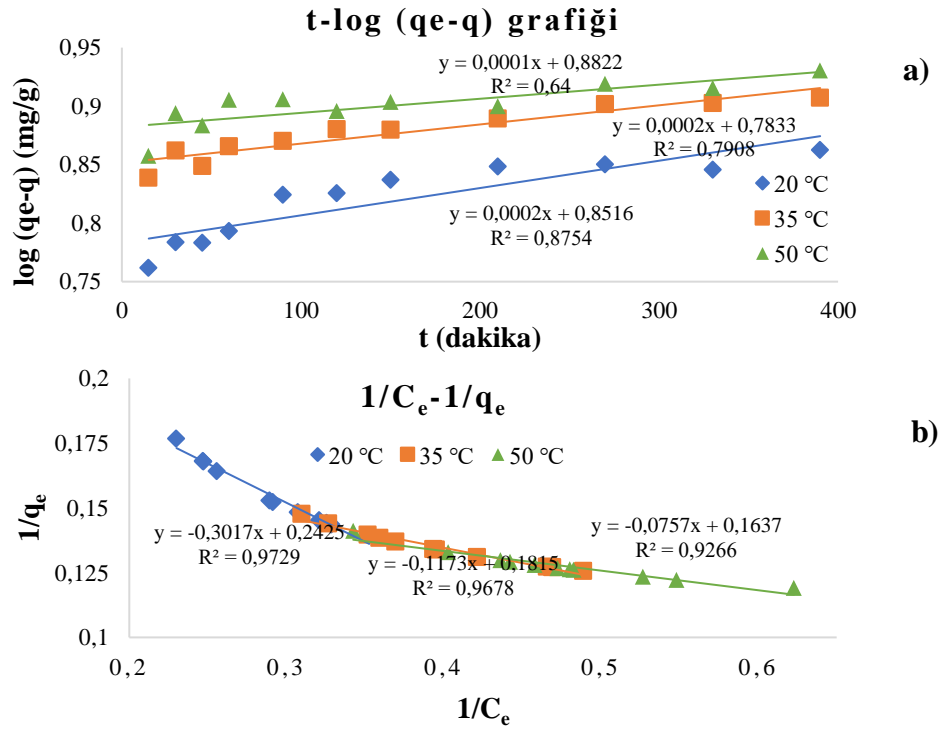
Şekil A.4. AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.



Şekil A.5. DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

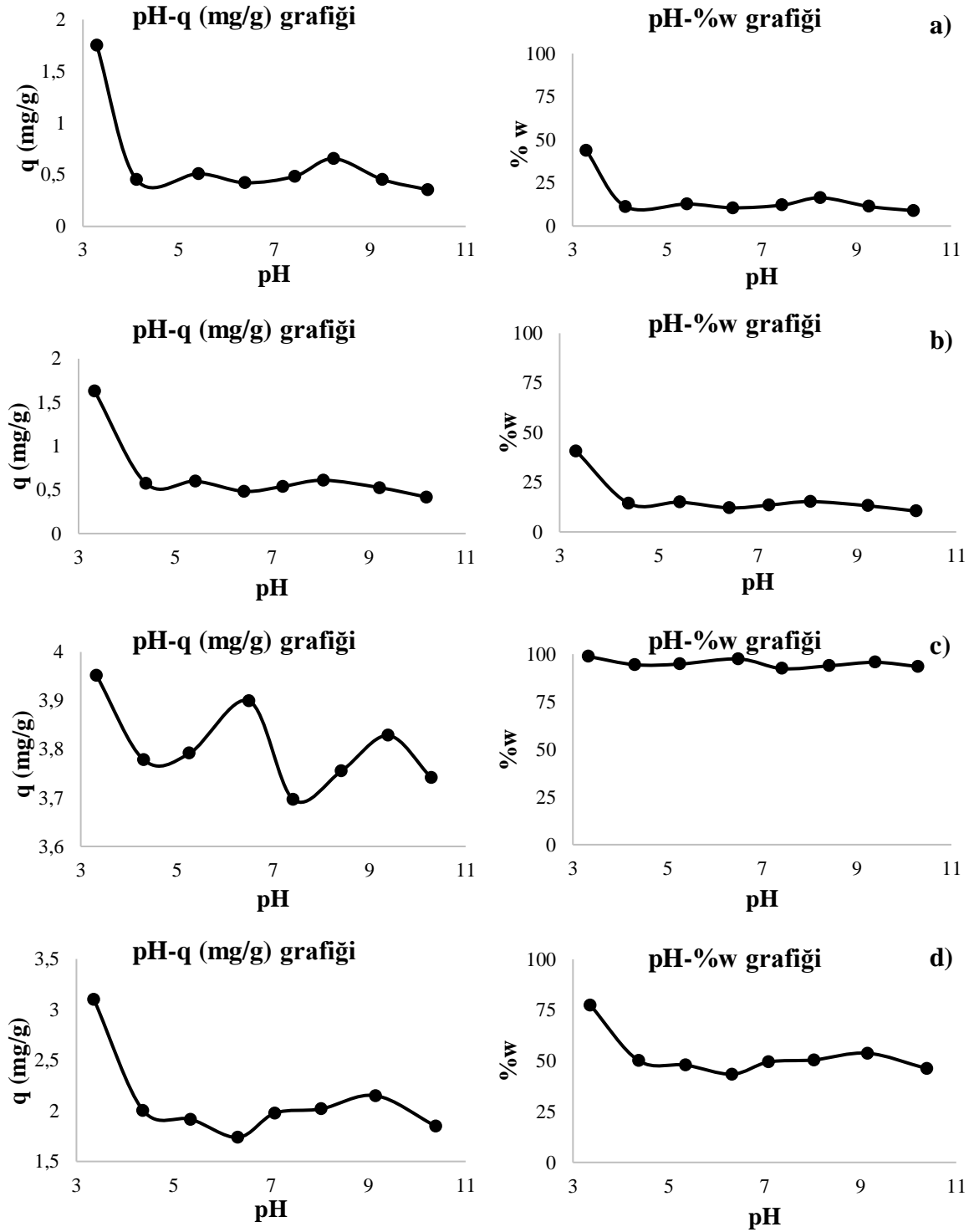


Şekil A.6. MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

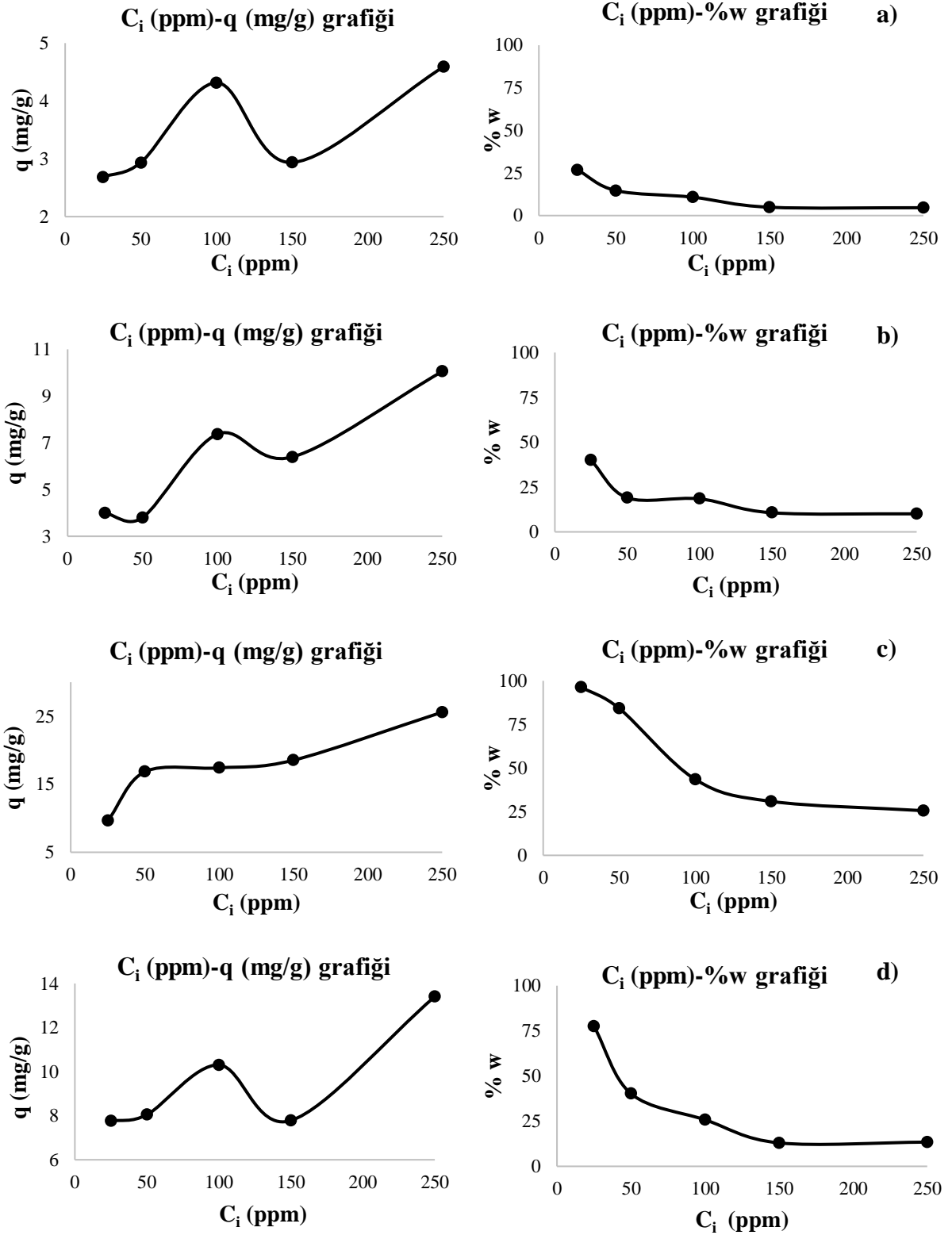


Şekil A.7. SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

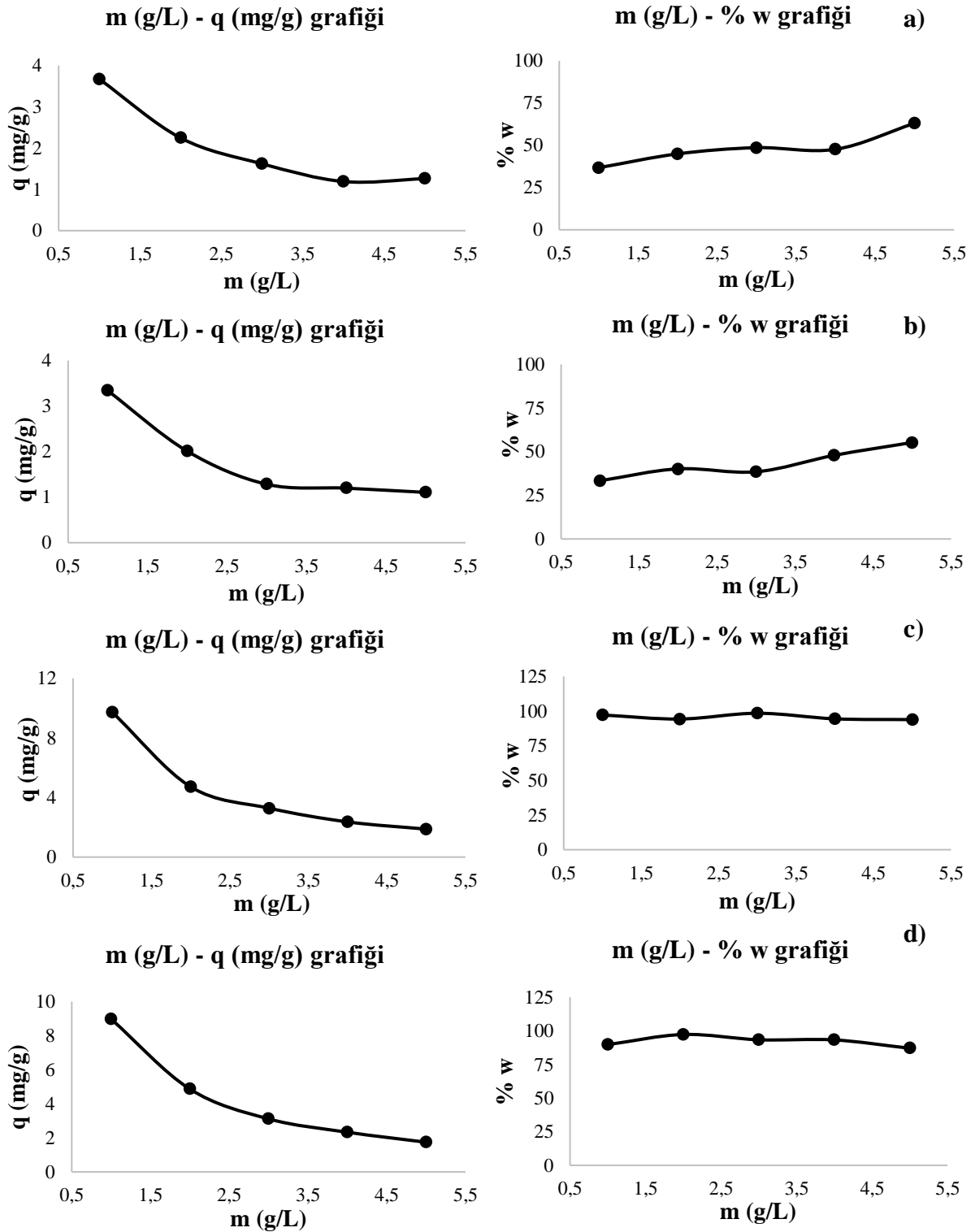
Ek Açıklama-B: MS06 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler



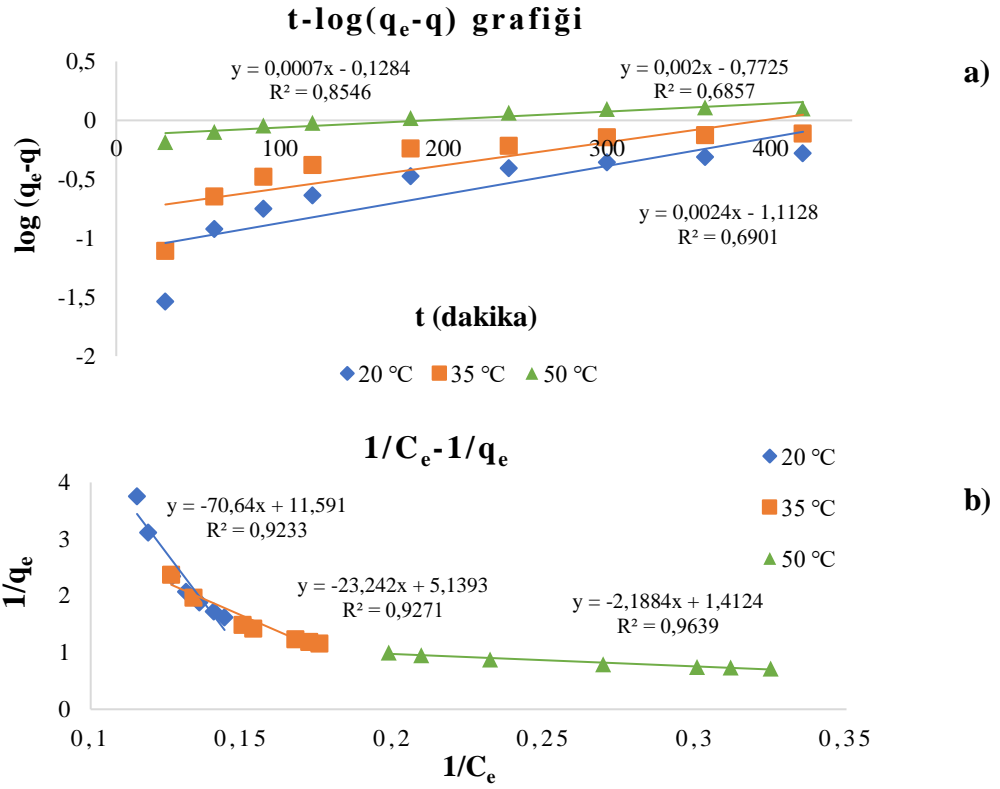
Şekil B.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



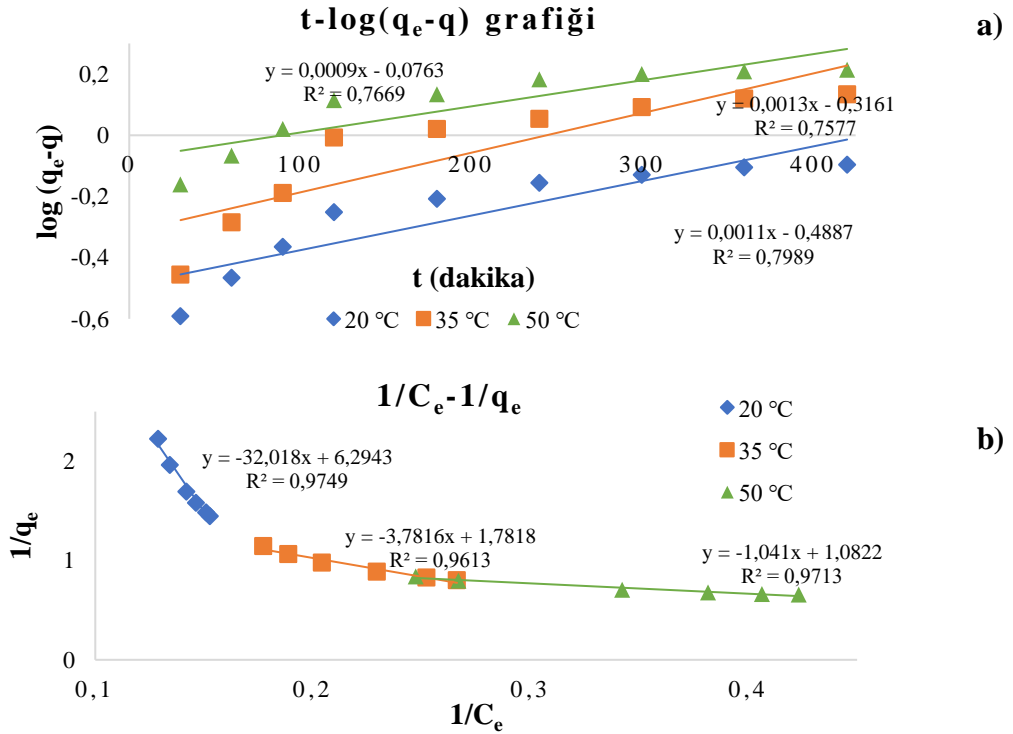
Şekil B.2. Boyarmadde derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



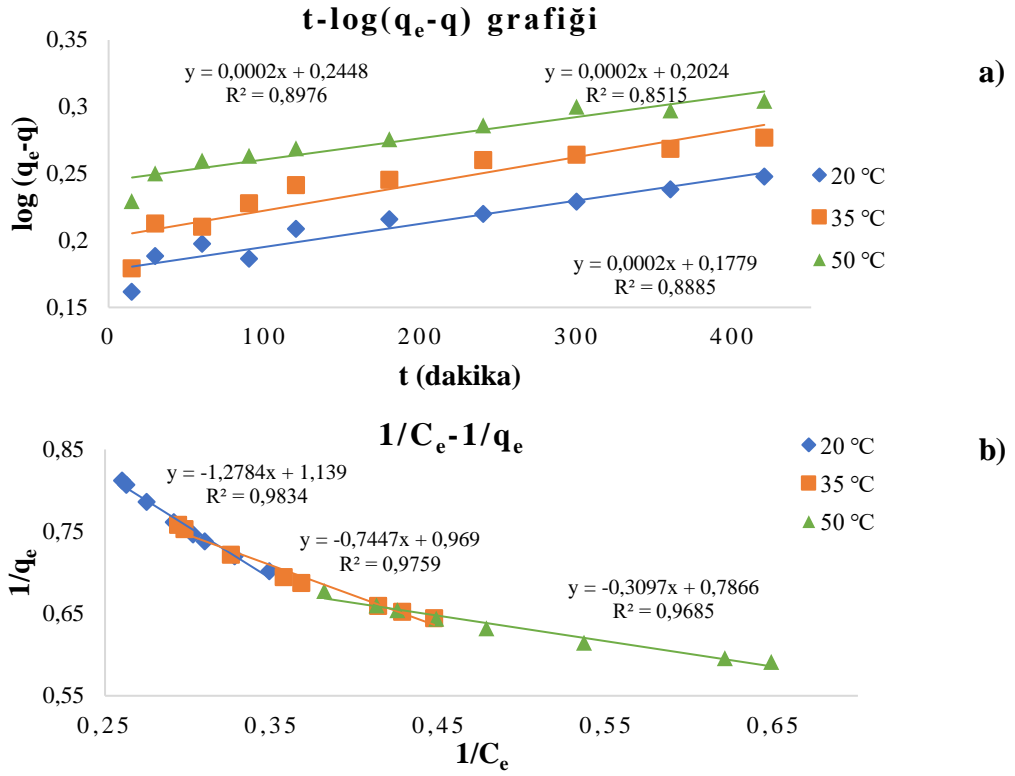
Şekil B.3. Polimer miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



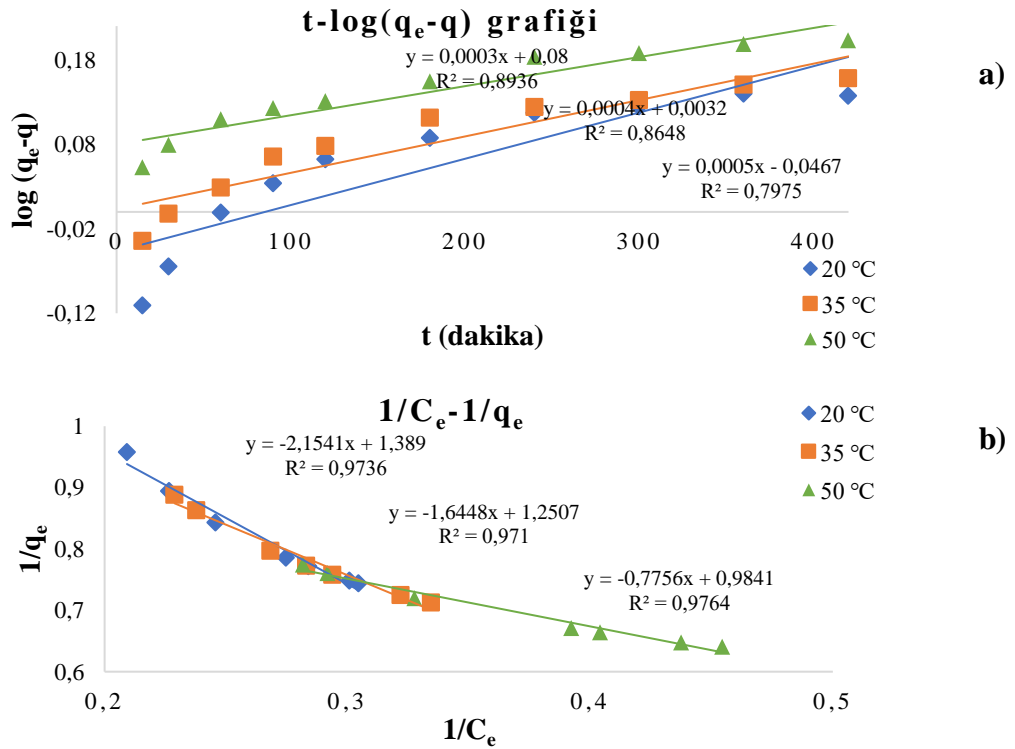
Şekil B.4. AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.



Şekil B.5. DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

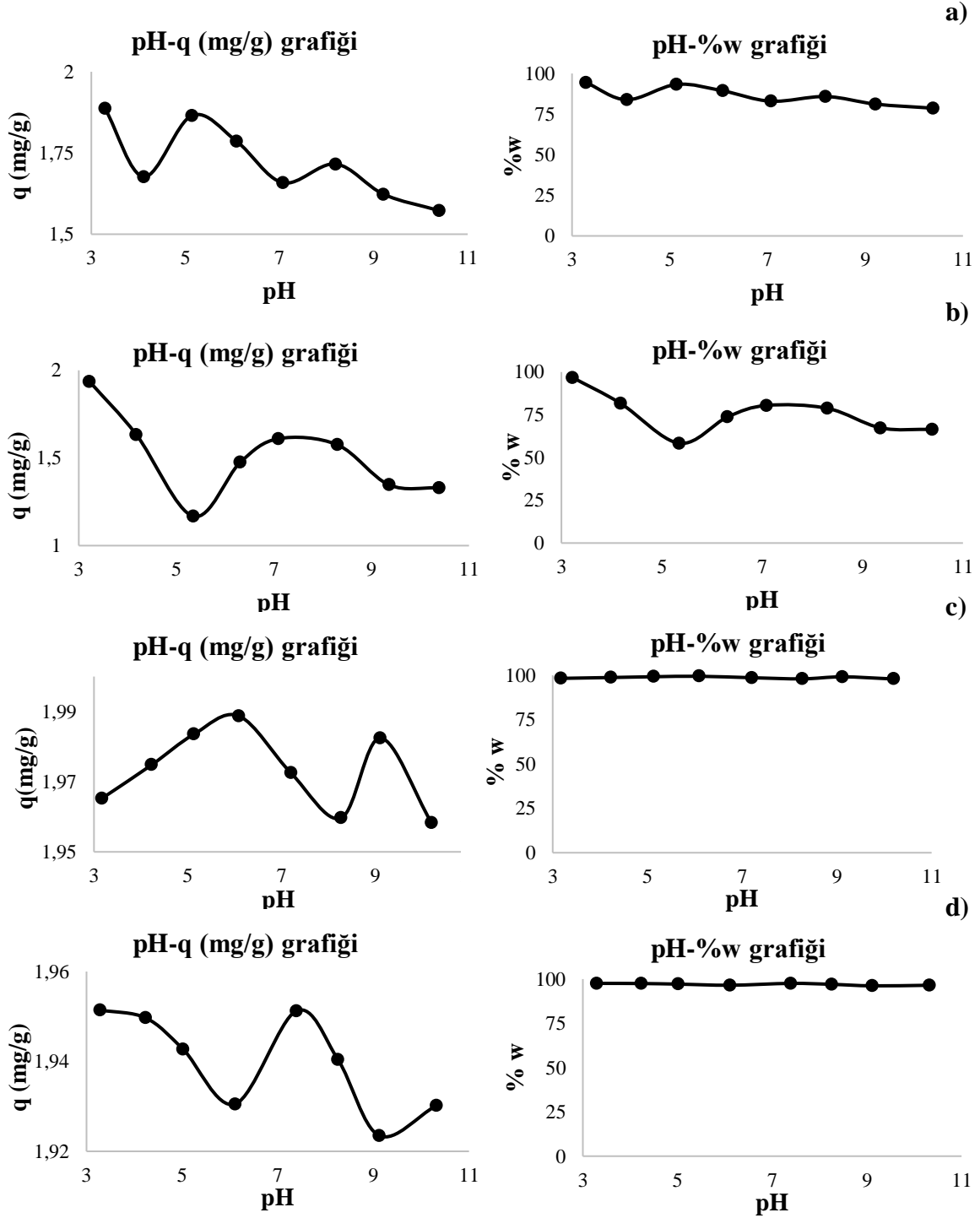


Şekil B.6. MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

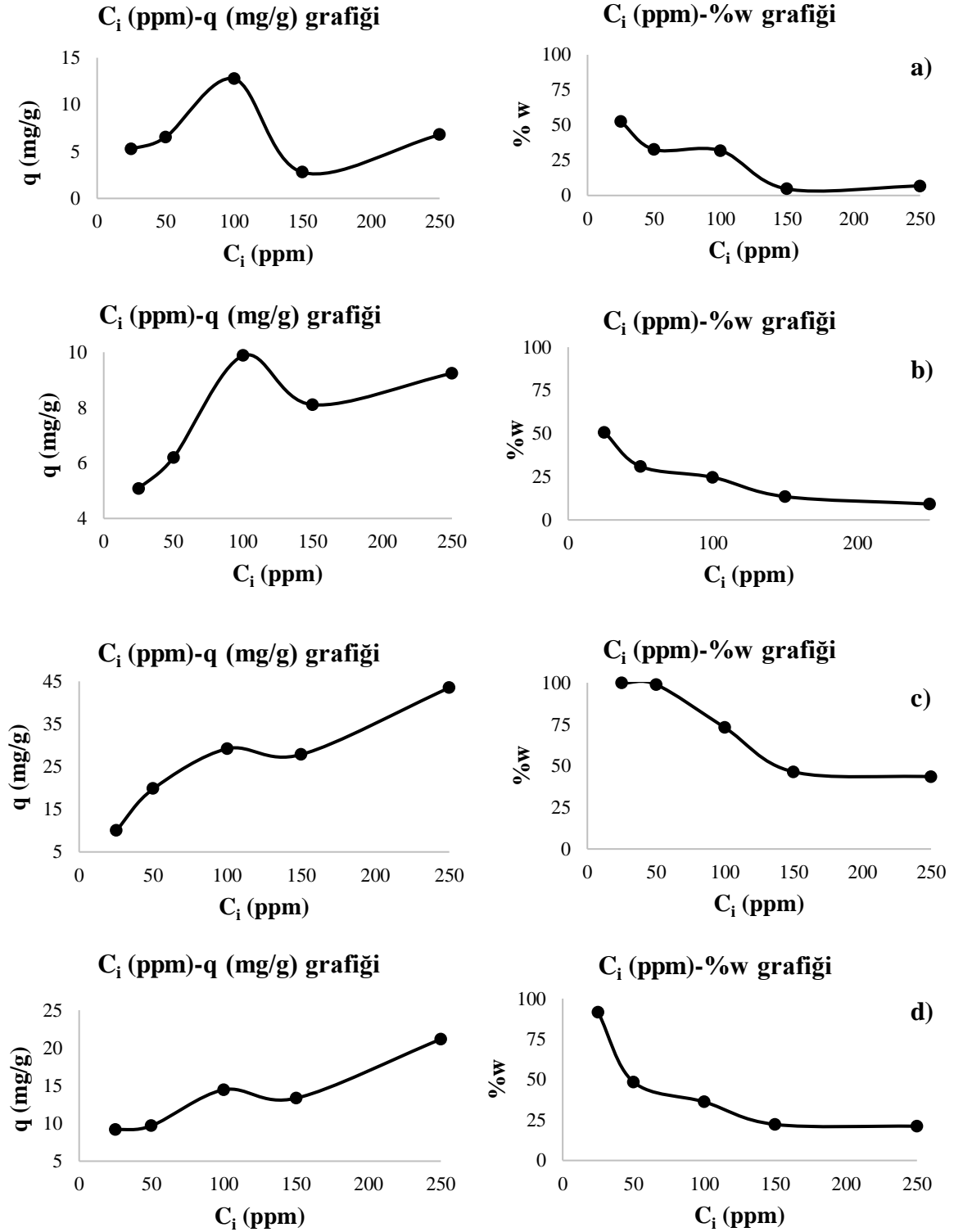


Şekil B.7. SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

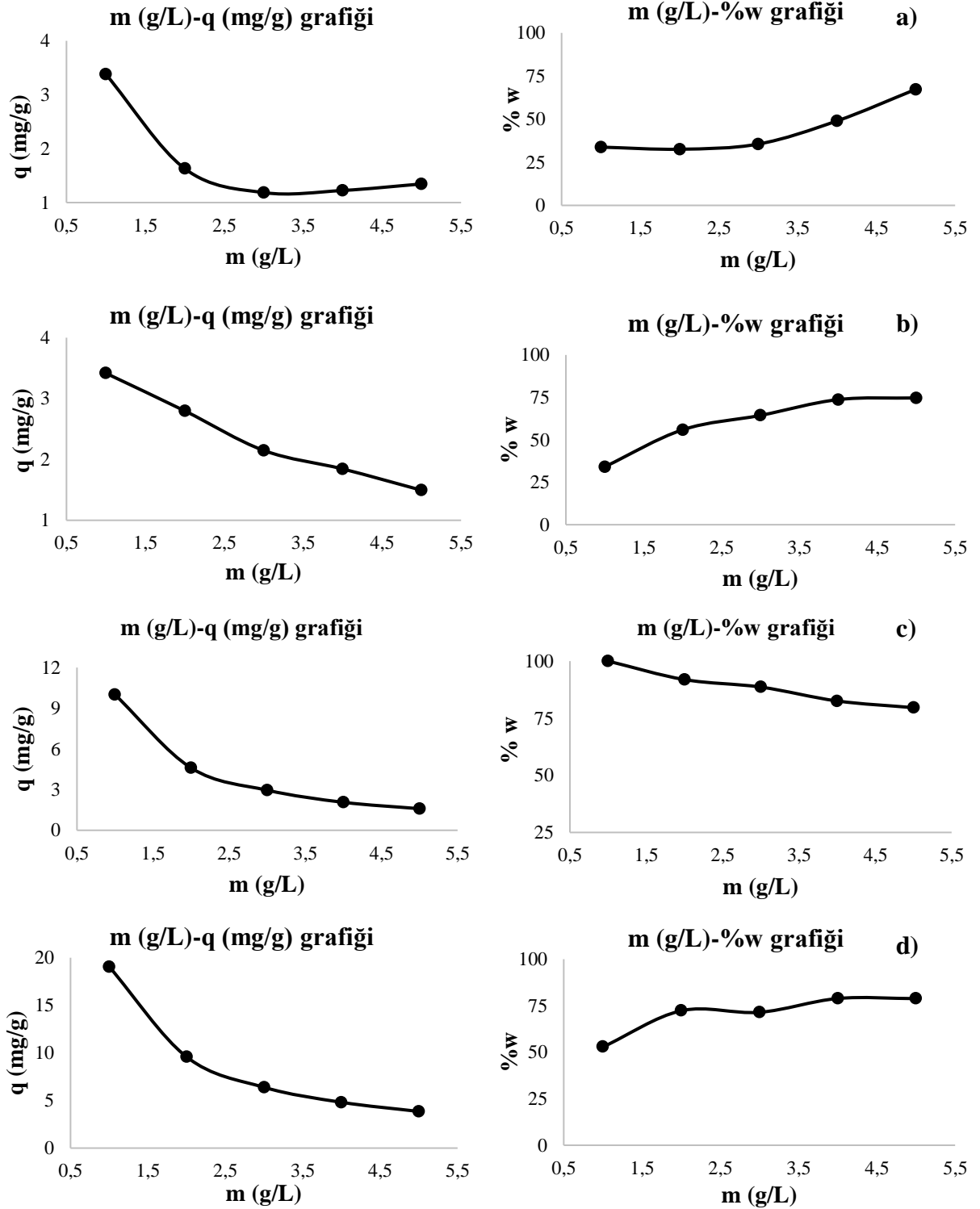
Ek Açıklama-C: MS10 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler



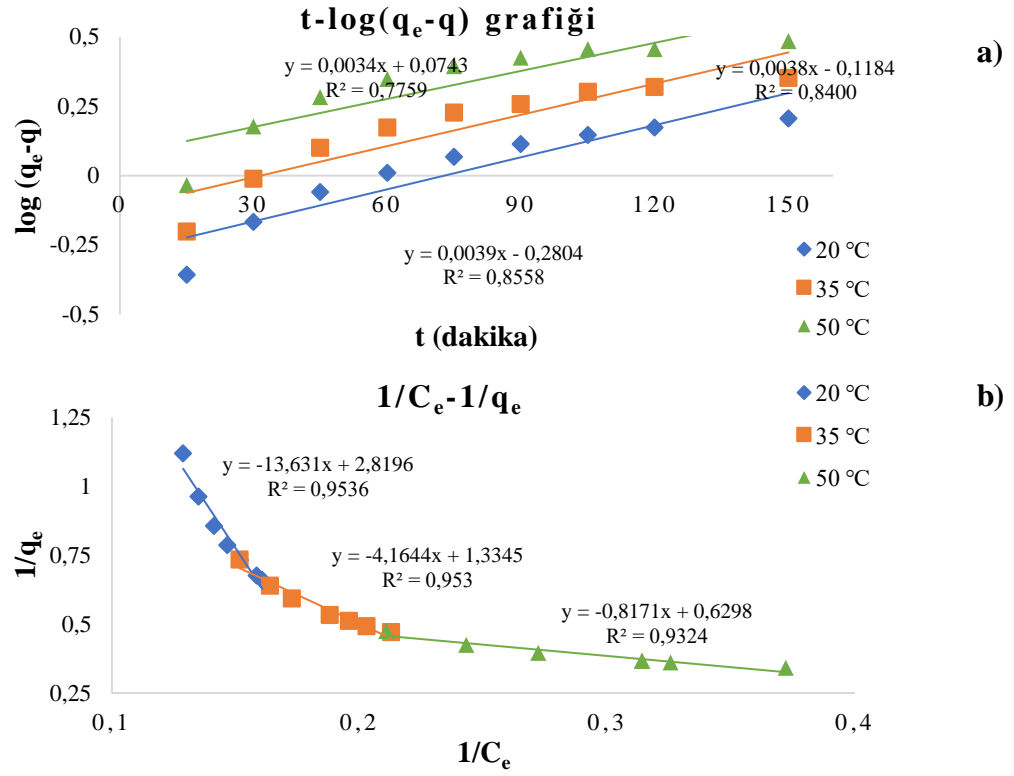
Şekil C.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



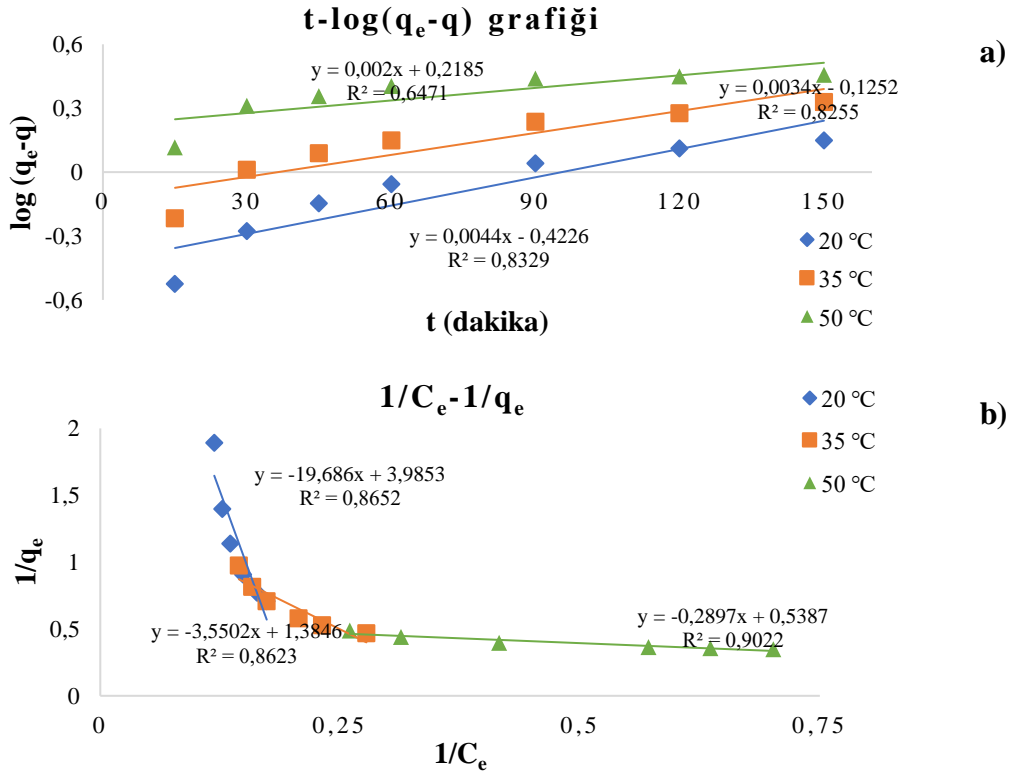
Şekil C.2. Boyarmadde derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



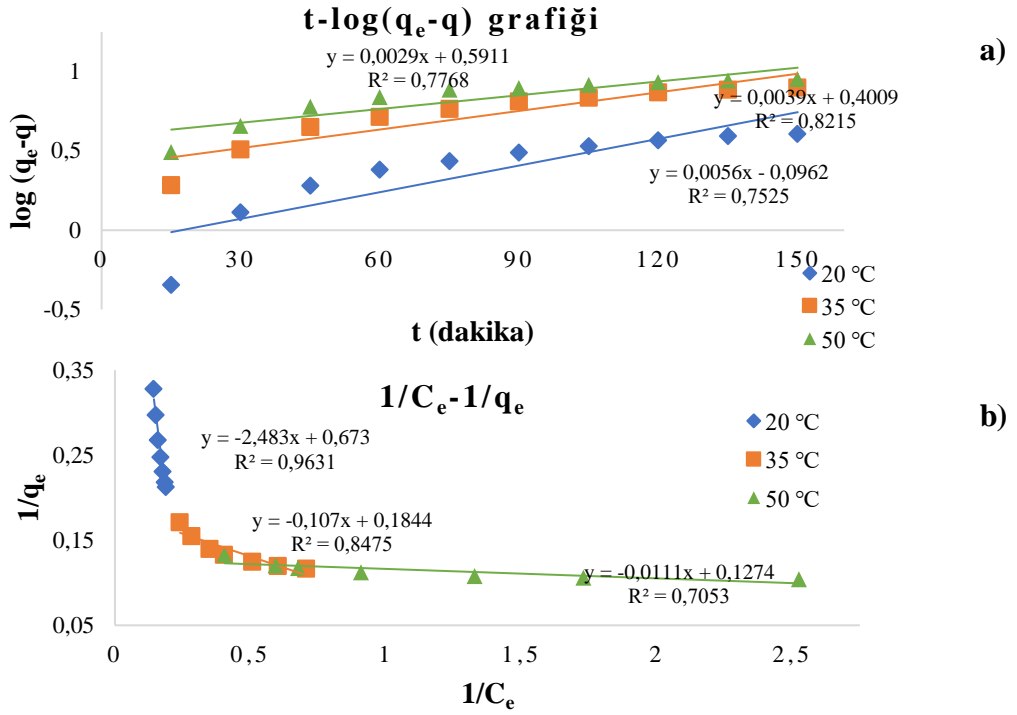
Şekil C.3. Polimer miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



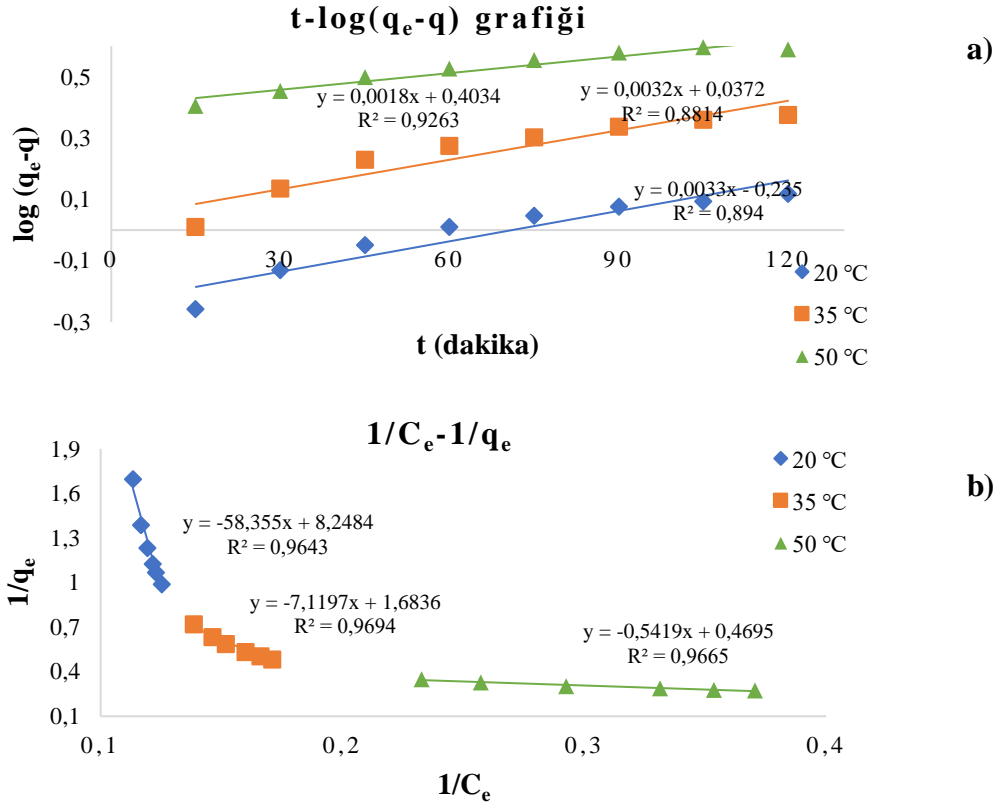
Şekil C.4. AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.



Şekil C.5. DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

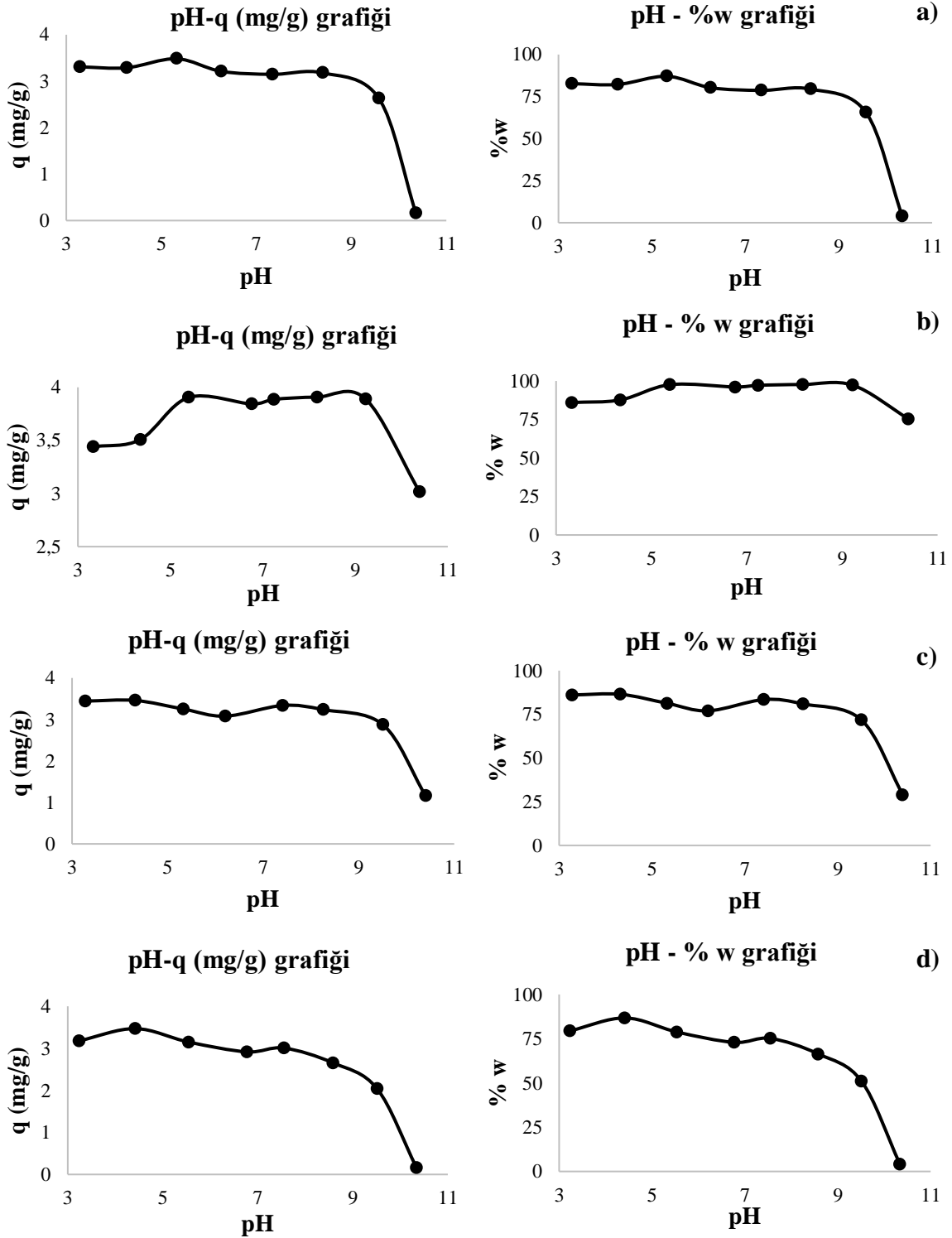


Şekil C.6. MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

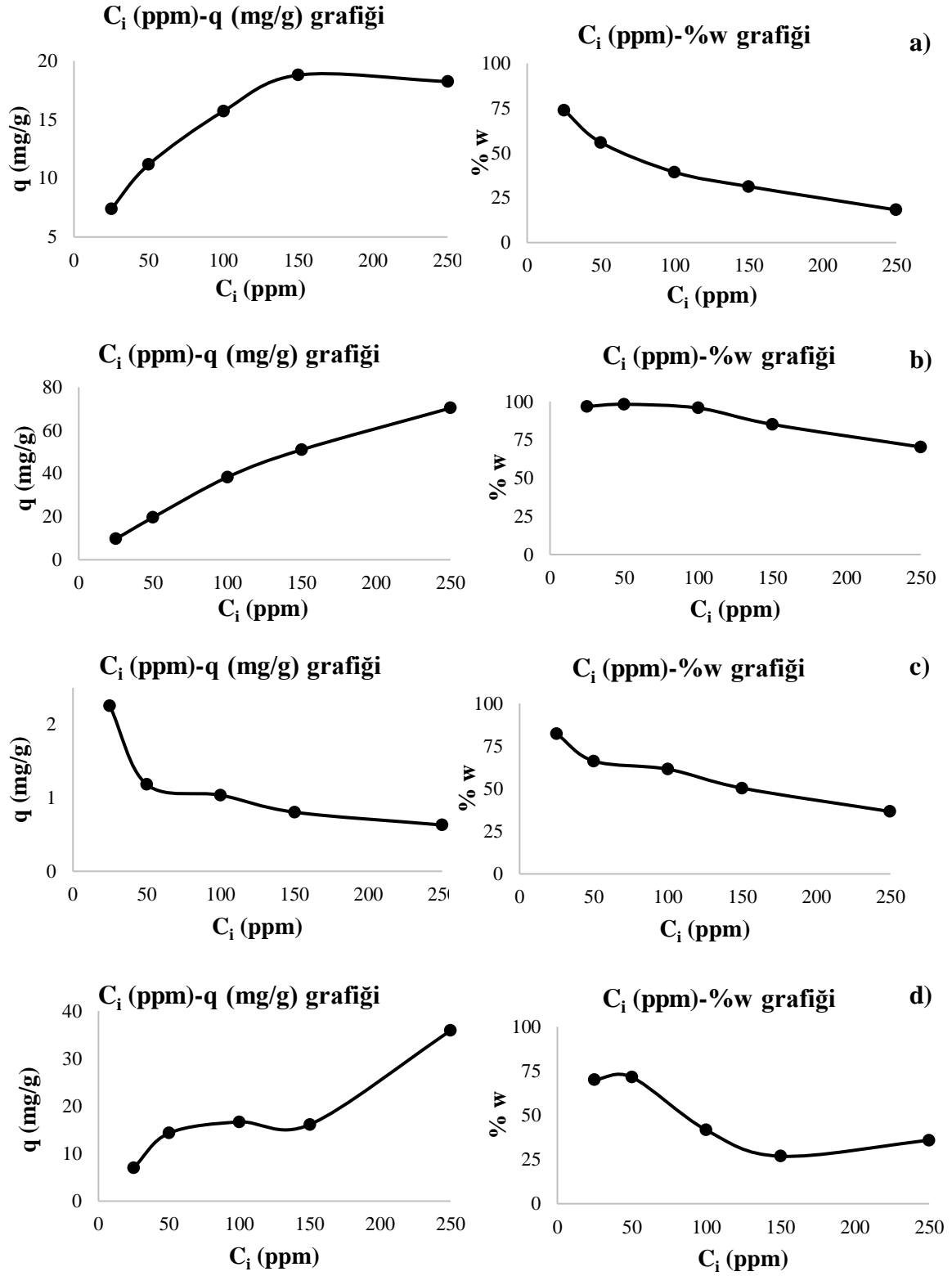


Şekil C.7. SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

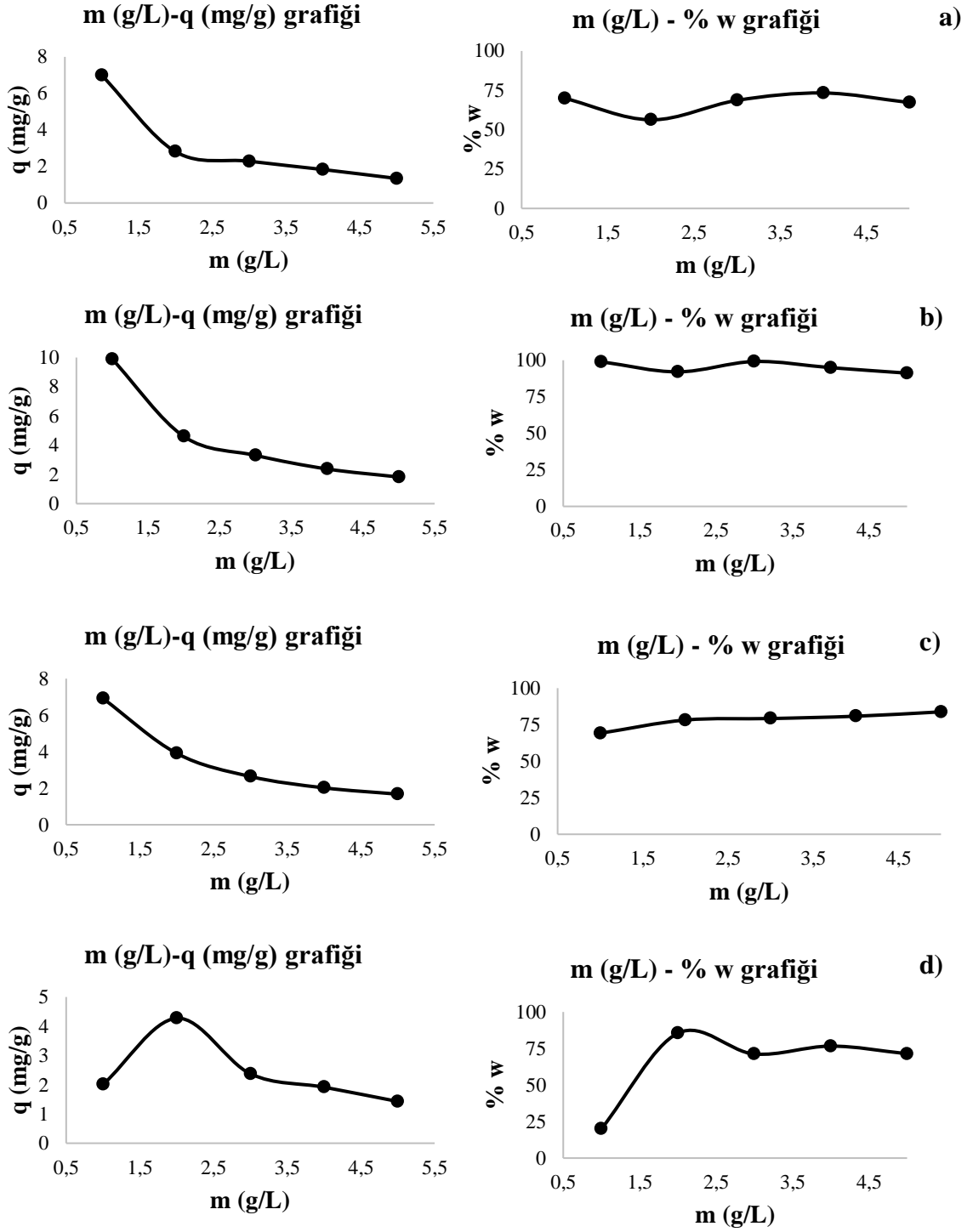
Ek Açıklama-D: MS11 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler



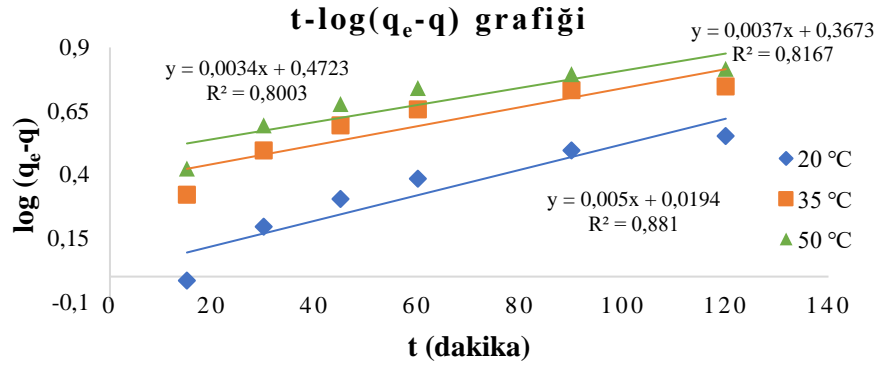
Şekil D.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



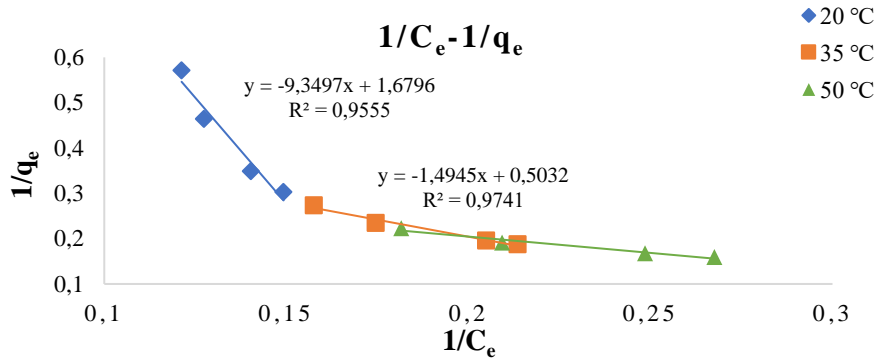
Şekil D.2. Boyarmadde derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



Şekil D.3. Polimer miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.

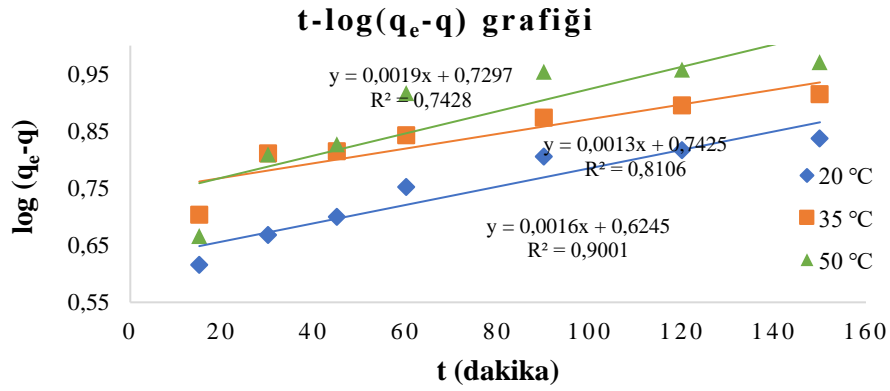


a)

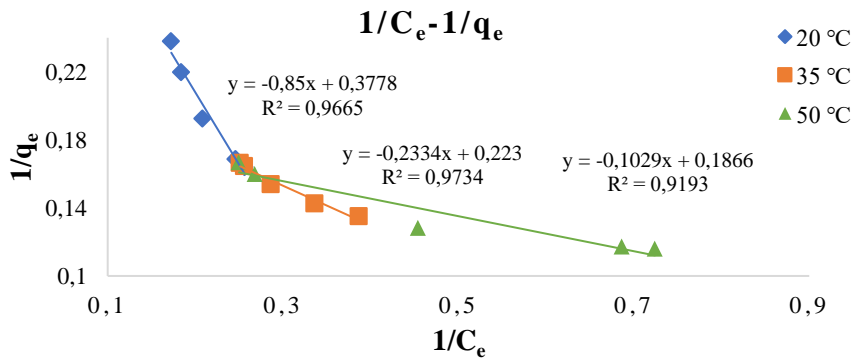


b)

Şekil D.4. AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

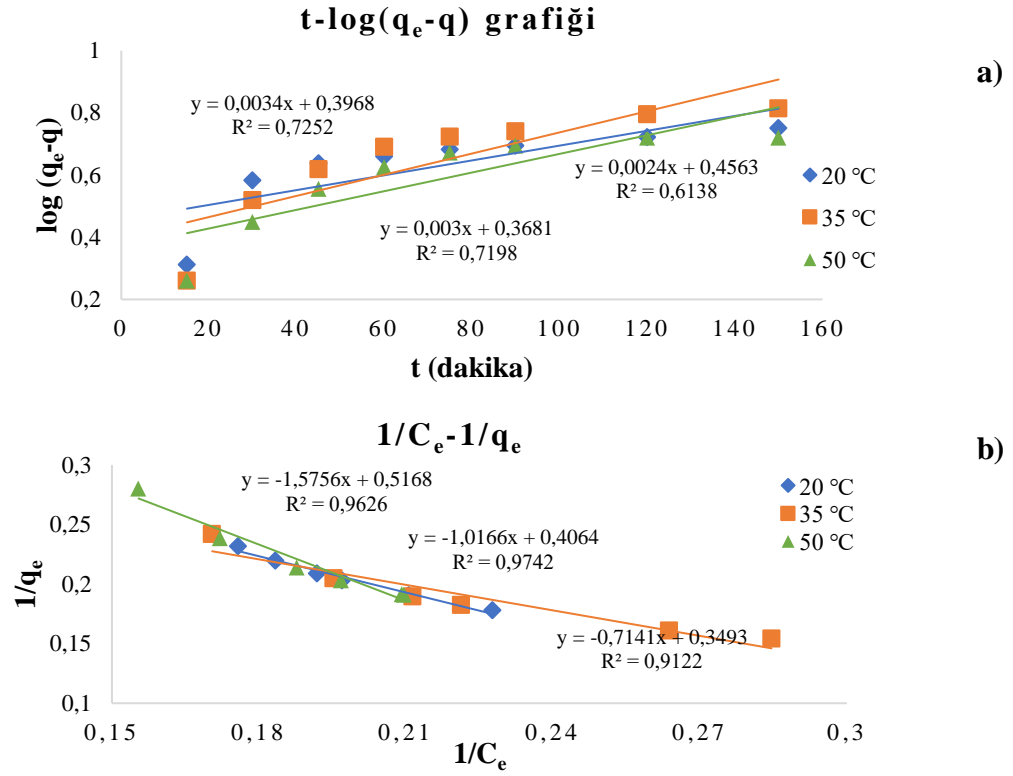


a)

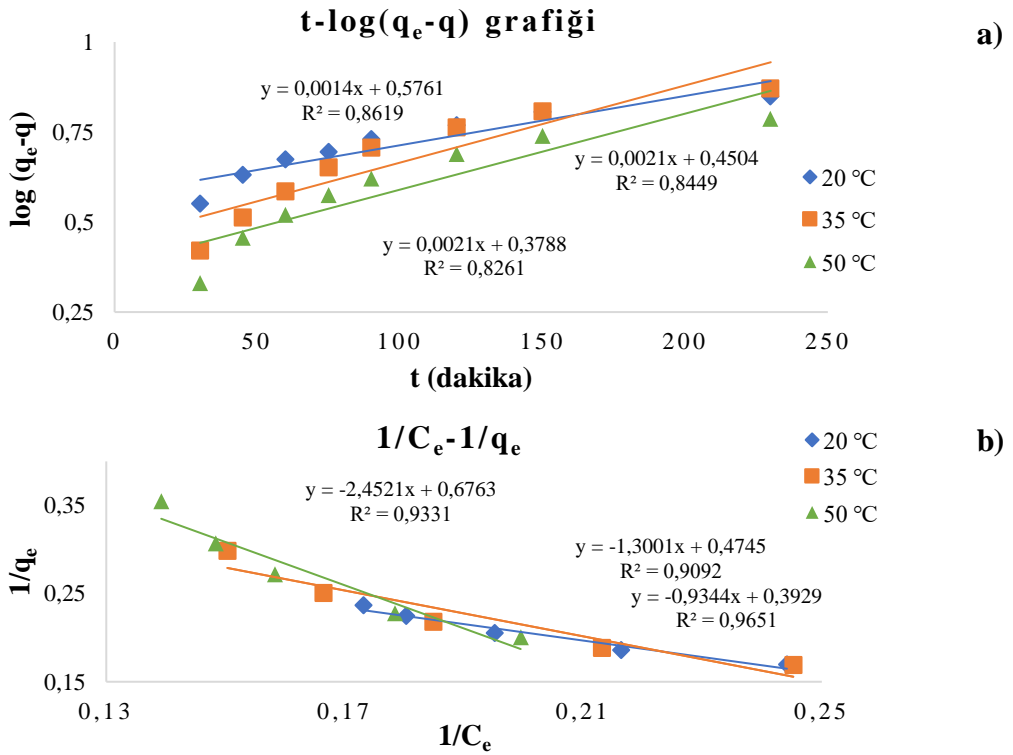


b)

Şekil D.5. DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinci dereceden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

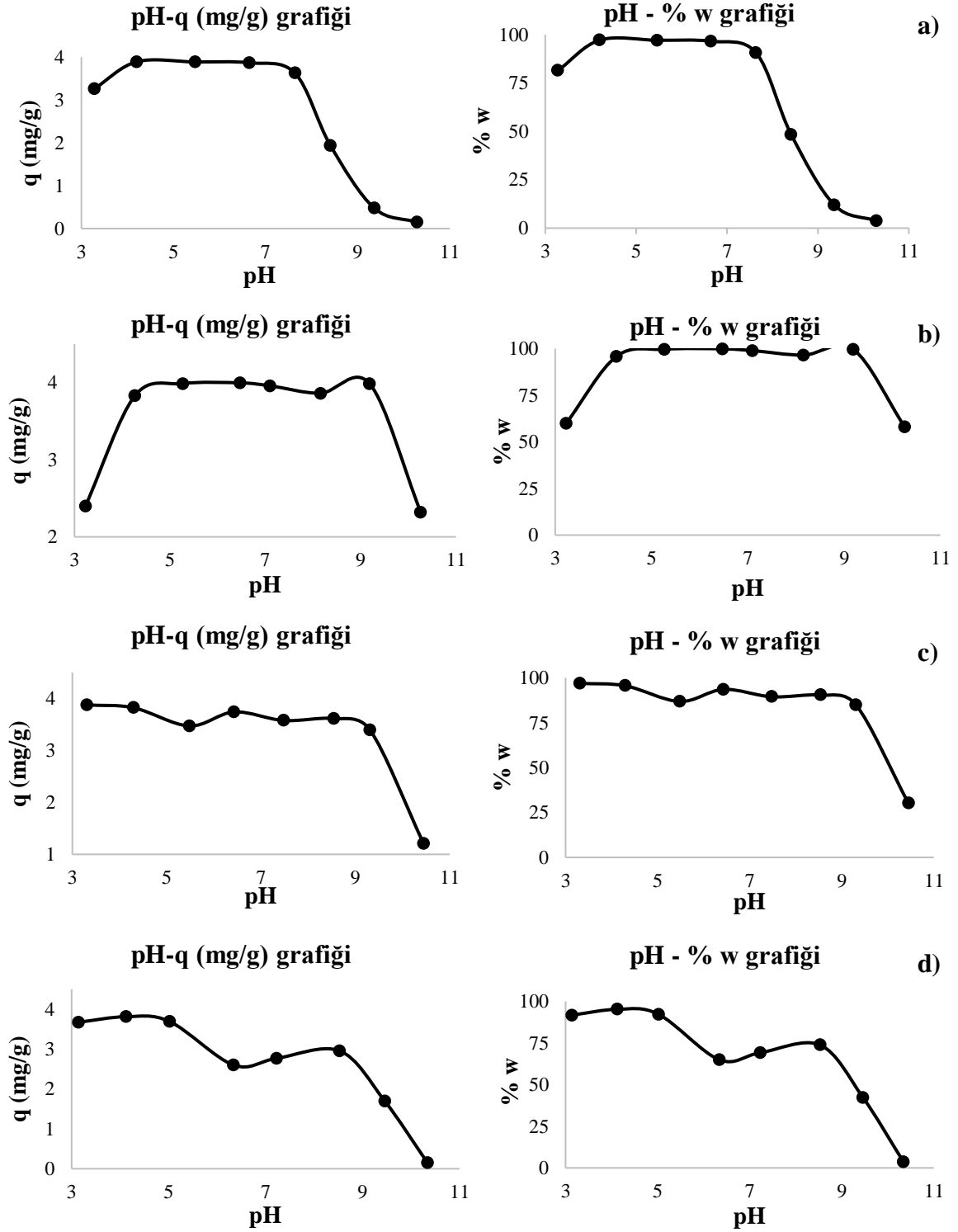


Şekil D.6. MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

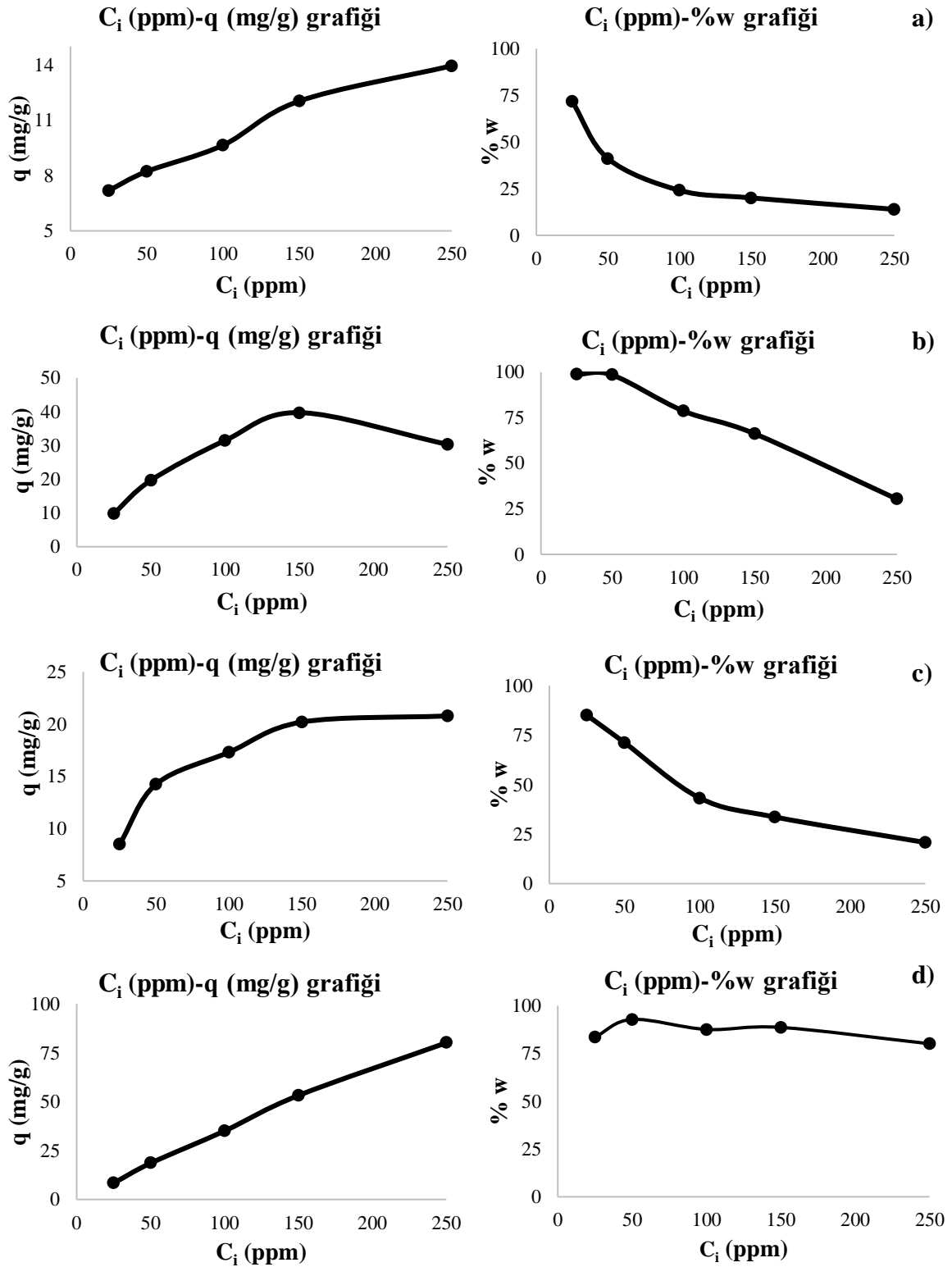


Şekil D.7. SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.

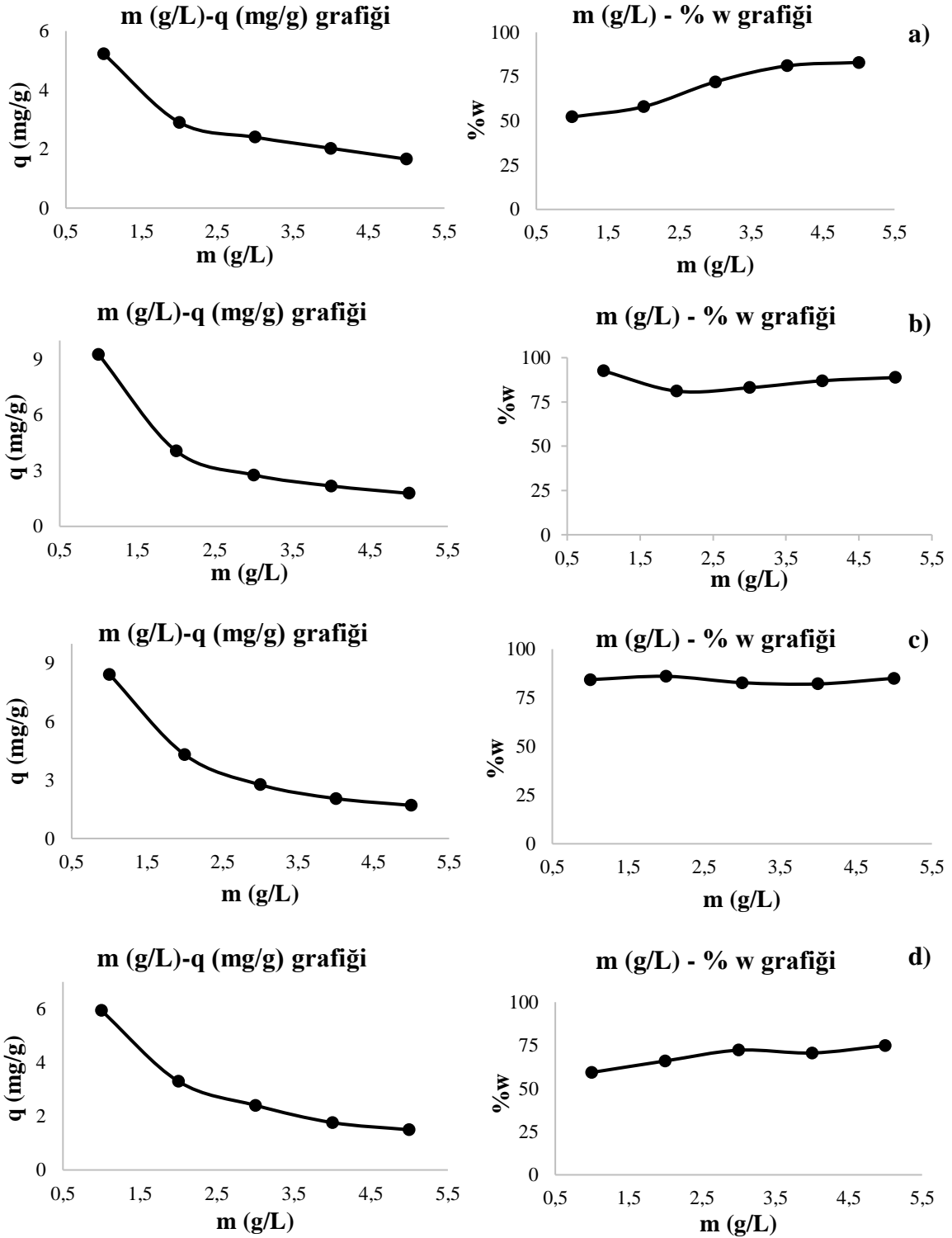
Ek Açıklama-E: MS12 Kodlu Polimerin Boyarmadde Adsorpsiyonu Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Grafikler



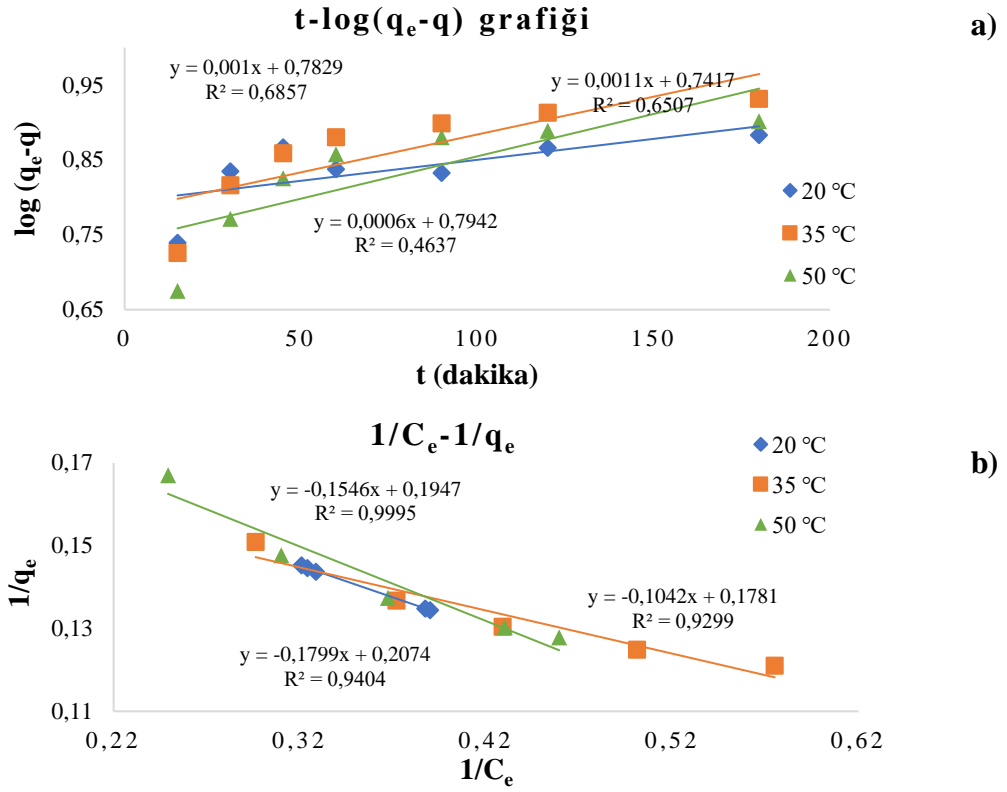
Şekil E.1. Boyarmadde çözelti pH değeri değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



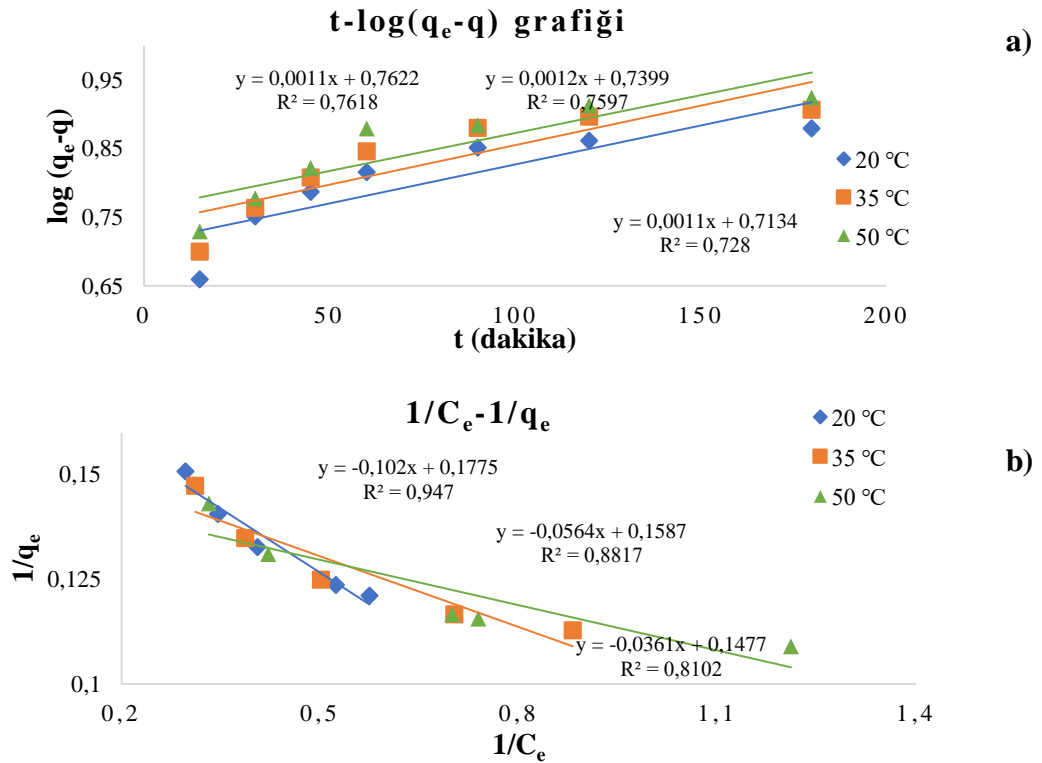
Şekil E.2. Boyarmadde derişimi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



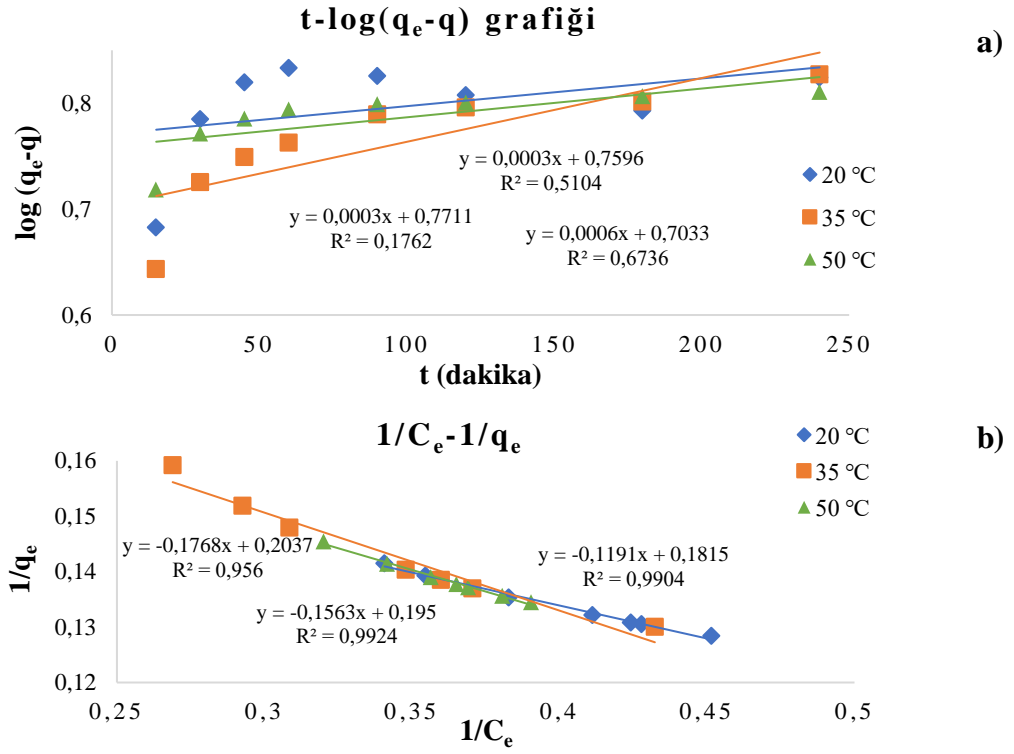
Şekil E.3. Polimer miktar değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi çalışmasının sonunda elde edilen grafikler: a) AR boyarmaddesi, b) DR81 boyarmaddesi, c) MO boyarmaddesi, d) SY boyarmaddesi adsorpsiyonu sonrası.



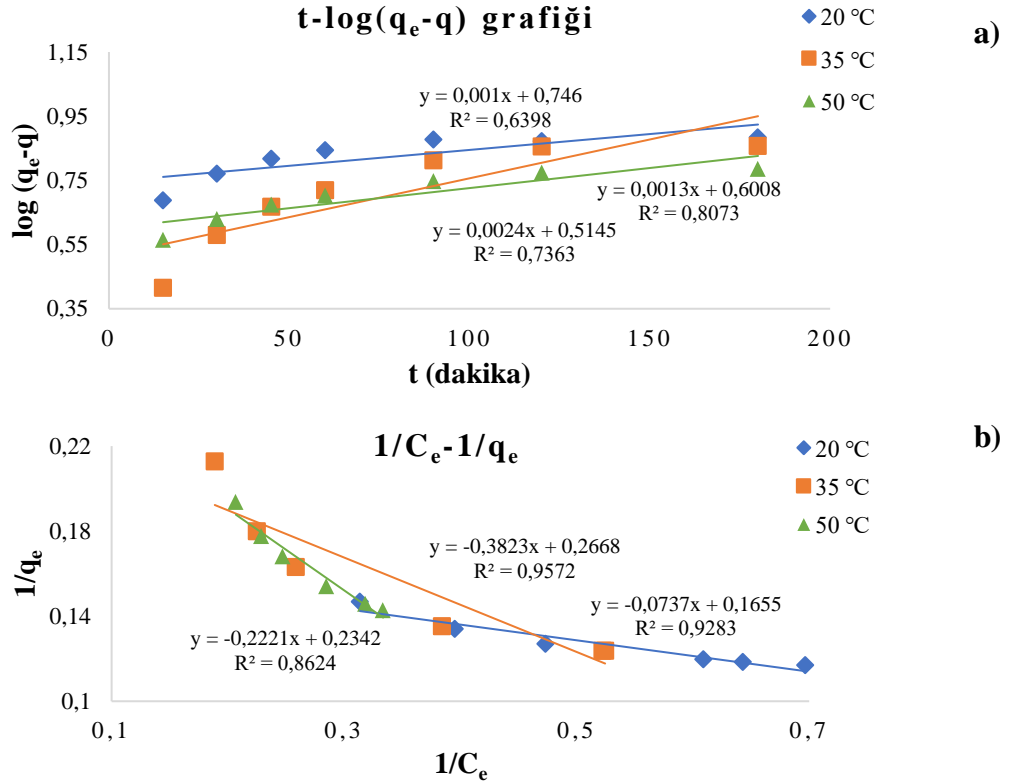
Şekil E.4. AR boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.



Şekil E.5. DR81 boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.



Şekil E.6. MO boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.



Şekil E.7. SY boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait a) yalancı-birinciden kinetik model, b) Langmuir izoterm modeli.